CHEMICAL LIBRARY
NOV 17 1925

1925. No. 3—6.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 111.

DRITTES BIS SECHSTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Oktober 1925

Inhalt.

Seite

Hanns John und Fr. Noziczka, Chinolinderivate. I. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline 65

Hanns John und G. Weber, Chinolinderivate. II. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline 89

W. Madelung, Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. 100

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Walther Dilthey, Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkontetrachlorid auf 1,3-Diketone. (VI. Mitteilung über 1,3-Diketonate von Metalloiden.) 147

W. Dilthey und W. Radmacher, In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverbindungen. (Pyryliumverbindungen. XV.) Arylierte Pyridine. VII. 153

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und G. Adam, Über die Anlagerung von Azodicarbonsäureester an aromatische Kohlenwasserstoffe 167

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und C. Brohm, β-Ständige o- und p-Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff 176

FILTRIR PAPIER

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL RFP

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 40jähriger Erfahrung unsere

Filtrirpapier-Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Haldenwanger-Porzellane

Abdampfschalen, Schmelztiegel
Casserols, Kochbecher usw. usw.

sind durch sämtliche Handlungen chemisch-pharmazeutischer Apparate und Utensilien zu beziehen, sowie durch die meisten Fabriken wissenschaftlicher Glas-Instrumente

Chinolinderivate. I.

Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline.

Von

Hanns John und **Fr. Noziczka.**

[Aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

In den Berichten[1]) wurde das 2-Phenyl-4-chinolyl-methylamin beschrieben. Um zum 2-Phenyl-4-chinolyl-äthylamin und zu höheren homologen Aminen dieser Reihe, sowie zu Substitutionsprodukten dieser Stoffe zu gelangen, war es notwendig, vorerst einen möglichst einfachen und ergiebigen Weg zur Darstellung der, als ein Ausgangsmaterial für diese Arbeit geeignet erscheinenden 2-Phenyl-4-methyl-chinoline zu suchen.

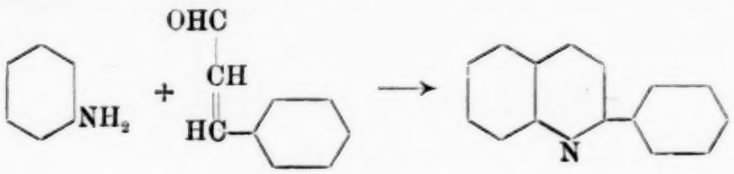
Da substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline in der Literatur bisher nicht bekannt sind, sollen einleitend die bereits vorhandenen Möglichkeiten zur Darstellung von für oben erwähnte Chinolinderivate brauchbaren Verbindungen angeführt und die Ergebnisse, welche diesbezügliche Versuche ergaben, mitgeteilt werden.

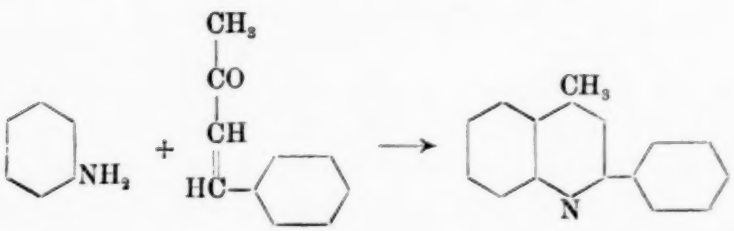
Der quantitative Verlauf der von O. Fischer[2]) für das 2-Phenyl-4-methyl-chinolin benutzten Methode P. Friedländers[3]) legte zunächst nahe, an Stelle des o-Amino-acetophenons dessen Substitutionsprodukte zu verwenden. Diese Absicht mußte jedoch fallen gelassen werden, weil einerseits bei Bereitung dieser Stoffe mitunter recht erhebliche Schwierigkeiten entstanden, andererseits Grundgedanke der vorliegenden experimentellen Untersuchung war, die genannten Substanzen aus leicht zugänglichen Materialien zu erhalten.

---

[1]) Ber. 58, 1489 (1925).
[2]) Ber. 19, 1036 (1886).
[3]) Ber. 15, 2574 (1882); 16, 1833 (1883); 25, 175 (1892).

An zweite Stelle trat die Synthese von O. Döbner und W. v. Miller[1]) und deren Modifikation von C. Beyer.[2]) Wurde bei genauer Einhaltung der von diesen Autoren angegebenen Versuchsanordnung der von ersteren zur Gewinnung des 2-Phenyl-chinolins angewendete Zimtaldehyd im Sinne der Gleichungen:





durch Benzal-aceton ersetzt, konnte keine Chinolinbildung beobachtet werden.

Zufolge der Anschauung W. v. Millers, J. Plöchls[3]) und anderer, daß das Entstehen der Schiffschen Base eine wesentliche Phase der Döbner-Millerschen Reaktion sei, mußte auch daran gedacht werden, z. B. aus Anilin und Benzalaceton vorerst das entsprechende Anil herzustellen und dieses nachträglich zu 2-Phenyl-4-methyl-chinolin zu kondensieren. Bis zum Abschluß dieser Experimente war kein Verfahren bekannt, auf direktem Wege fettaromatische Ketonanile zu gewinnen. Einen solchen zu suchen, unterblieb, da, wie bereits ausgesprochen, die nachstehenden Chinolinderivate möglichst einfach erhalten werden sollten, welche Voraussetzung auch der äußeren Verhältnisse wegen nicht geändert werden konnte.

Nachdem die Benutzung der Methoden von Döbner-Miller und Beyer erfolglos geblieben war, wurde — drittens

---

[1]) Ber. **17**, 1712 (1884); **18**, 1900 (1885); **19**, 525 (1886).

[2]) Ber. **20**, 1767 (1887); **36**, 2447, 4013 (1903); **37**, 1322 (1904); **45**, 1800 (1912); dies. Journ. [2] **33**, 393 (1886); **38**, 40 (1888).

[3]) Ber. 27, 1298 (1894).

— die Skraupsche Synthese herangezogen. Zufolge der formalen Ähnlichkeit zwischen Acrolein und Benzal-aceton

$$H—OC—CH=CH_2$$
$$H_3C—OC—CH=CH—C_6H_5$$

erschien es aussichtsreich, statt des das Acrolein liefernden Glycerins Benzalaceton zu nehmen.

Wurden Anilin und Benzal-aceton nach der Skraupschen Vorschrift aufeinander zur Einwirkung gebracht, konnte zwar das Auftreten einer heftigen Reaktion beobachtet, immer aber das Anilin unverändert zurückgewonnen werden, während das Benzalaceton völlig zerstört worden war.

Letztgenannter Umstand wurde auf die zu starke Konzentration der Schwefelsäure zurückgeführt und deshalb folgender Überlegung stattgegeben:

Bei der Herstellung von Chinolin nach Skraup wird die überschüssige Schwefelsäure durch das bei der Bildung des Acroleins aus dem Glycerin freiwerdende Wasser verdünnt. Es existieren demnach bei Verwendung von 1 Mol Anilin, 3 Mol Glycerin und etwa 2,5 Mol Schwefelsäure neben 1 Mol Anilinsulfat, 3 Mol Acrolein, 1,5 Mol Schwefelsäure und 6 Mol Wasser. Als eben diese Verhältnisse von vornherein geboten und unter Einhaltung der übrigen Bedingungen das Glycerin bzw. Acrolein durch Benzalaceton ersetzt wurde, entstand 2-Phenyl-4-methyl-chinolin in einer Ausbeute von 3,2% der theoretisch möglichen Menge.

Die vorerwähnte Annahme findet durch die Arbeit E. Murmanns[1]) eine Unterstützung. Wurde aber bei den Versuchen, bei denen E. Murmann 53% bzw. 45% 2-Phenyl-chinolin erhielt, statt Zimtaldehyd Benzalaceton genommen, betrug die Ausbeute an Chinolinbase 4% bzw. 0,2%.

Da diese Resultate nicht befriedigten, wurden zum Zwecke der Erreichung besserer Ausbeuten und des Studiums dieses Prozesses zunächst mit Anilin und Benzalaceton systematische Versuche angestellt.

Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich dahin zusammenfassen: unter den angewandten Bedingungen konnte die Ausbeute an 2-Phenyl-4-methyl-chinolin bei Variation der

[1]) Monatsh. 25, 621 (1904).

zugesetzten Schwefelsäure- und Wassermenge nicht über 9,6% der Theorie gesteigert werden. Es zeigte sich, daß bei dieser Arbeitsweise das Maximum der Chinolinbildung bei der Konzentration der Schwefelsäure liegt, bei welcher sich die Gewichte der Schwefelsäure (D. 1,85) und des Wassers etwa wie 4:3 verhalten. Bei diesem Mengenverhältnis entfallen nahezu genau auf 1 Mol Schwefelsäure 4 Mol Wasser. Die Quantität der überschüssigen Schwefelsäure jener Konzentration ist von Bedeutung. Es konnte festgestellt werden, daß, wenn für 4 Mol Benzalaceton 6 Mol Wasser und 1,5 Mol Schwefelsäure vorhanden sind, die besten Ausbeuten entstehen, und daß weniger oder mehr Schwefelsäure vorangegebener Konzentration Sinken zur Folge hat. Das optimale Verhältnis von zugesetztem plus maximal gebildetem Wasser zur freien Säure beträgt 1,64. Die Höhe der in Anwendung gebrachten Temperatur ist für die Größe der Ausbeute ebenfalls entscheidend. Im vorliegenden Falle wurden 135° als am günstigsten befunden. Verwendung steigender Mengen Anilin beeinflußt den Prozeß nur wenig. Nitrobenzol oder Pikrinsäure wirken als Oxydationsmittel nicht so gut wie Arsensäure. Die Quantität der Arsensäure ist ausschlaggebend.

Diese Beobachtungen waren Anlaß, zu untersuchen, ob nicht bei Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure bessere Ausbeuten erzielt werden könnten. Es ergab sich, daß 10,5% der theoretisch möglichen Menge 2-Phenyl-4-methyl-chinolin entstehen, wenn man 4,4 g Anilinchlorhydrat, 5 g Benzalaceton und 0,5 ccm konzentrierte Salzsäure (D. 1,1) erhitzt, während unter sonst gleichen Bedingungen mit Schwefelsäure die Ausbeute 9,6% betrug. Ferner wurde konstatiert, daß zur Erreichung dieses Resultates eine bestimmte, sehr geringe Menge freier Salzsäure notwendig ist, denn bei der Kondensation von Anilinchlorhydrat mit Benzalaceton ohne Zusätze wurden nur 5% des erwarteten Chinolinderivates gewonnen. Schließlich wurde die Wirkung von Wasser allein und verschiedener Kombinationen von Wasser und Salzsäure geprüft und hierbei gefunden, daß Zusatz von Wasser die Ausbeute steigert und daß, wenn auf 1 Mol Benzalaceton etwa 1 Mol Wasser kommt, die höchste Ausbeute erreicht wird. Von den angewandten Salzsäure–Wassermischungen lieferte jene die beste

Ausbeute von 12,8 %, bei welcher auf 1 Mol Benzalaceton etwa 1 Mol Wasser und $^1/_{20}$ Mol freie Salzsäure entfielen. Auch bei diesen Versuchen erwies sich die Temperatur von 135° am günstigsten.

Der Verlauf der Kondensation von Anilin mit Benzalaceton mit eben genannter leidlicher Ausbeute zog zunächst die Durchführung von Versuchen nach sich, bei denen das Anilin durch seine Homologen ersetzt wurde.

Da Salzsäure bessere Ausbeuten erlangen ließ, wurde diese für die Darstellung der nachstehend beschriebenen substituierten 2-Phenyl-4-methyl-chinoline benutzt. Daß bei Verwendung von Salzsäure die unter sonst denselben Verhältnissen bei Gegenwart von Schwefelsäure erzielte Ausbeute mitunter sehr erheblich gesteigert werden kann, lassen zudem die mit p-Toluidin angestellten vergleichenden Experimente erkennen.

Es zeigte sich, daß in Frage stehender Reaktion in dieser Richtung allgemeine Bedeutung zukommt, denn es gelang bisher ohne Schwierigkeit, m- und p-Toluidin, m- und p-Aminophenol, m- und p-Anisidin, m- und p-Phenetidin und β-Naphthylamin mit Benzalaceton ringzuschließen. Die bei der Darstellung des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins betreffs der Abhängigkeit der Höhe der Ausbeute von der zugesetzten Schwefelsäure-, bzw. Salzsäure- und Wassermenge gefundenen Regelmäßigkeiten haben für die Bereitung von Substitutionsprodukten dieser Verbindung nur beschränkte Gültigkeit. Es könnte gesagt werden, daß die Menge des bei dieser Arbeitsweise erlangten Chinolinderivates nicht nur von jenen Verhältnissen, sondern auch in weit höherem Maße von der Art und Beschaffenheit des in Verwendung getretenen aromatischen Amins beeinflußt wird, denn es wurde beobachtet, daß m-substituierte relativ bessere Ausbeuten als p-substituierte Aniline lieferten und daß unter den gleichen Bedingungen mit o-substituierten meist nur ganz geringe Chinolinbildung eintritt, wobei erwähnt werden soll, daß β-Naphthylamin 24,6 % der Theorie an 2-Phenyl-4-methyl-naphthochinolin entstehen ließ, während alle Versuche, das α-Naphthylamin mit Benzalaceton zu kondensieren, vorläufig vergeblich waren. Daß bei Änderung der bisher in Anwendung gebrachten Ver-

hältnisse auch die o-substituierten Aniline mit gutem Erfolg auf Benzalaceton zur Einwirkung gebracht werden können, wird später mitgeteilt werden.

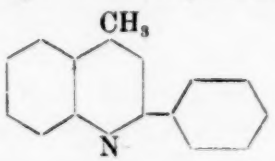
Versuche, bei denen das Benzalaceton durch andere Verbindungen ersetzt wurde, welche die Atomgruppierung —CO—CH=CH— enthalten, sind im Gange.

Die bei allen diesen Kondensationen von Anilinbasen mit Benzalaceton in großen Mengen vorhandenen, meist rotbraun gefärbten, harzigen Massen stellen nach Waschen mit verdünnter Säure und Lauge und Auskochen mit Wasser leicht schmelzende Stoffe dar, die sich in Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol lösen, keinen Stickstoff enthalten und Phenylhydrazone liefern. Zwischen den von W. Herzog und J. Kreidl[1]) aus Benzalaceton hergestellten synthetischen Harzen und diesen Nebenprodukten besteht Ähnlichkeit. Genannte Autoren schreiben die Fähigkeit der Verharzung des Benzalacetons der von ihnen als resinophore Gruppe bezeichneten Atomkonstellation —CO—CH=CH— zu. Eine nähere Untersuchung dieser Substanzen wurde noch nicht durchgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Das für die nachfolgenden Versuche nötige Benzalaceton wurde nach D. Vorländer[2]) hergestellt. Bequem wird eine fast theoretische Ausbeute erhalten, wenn man die häufig vorhandene Acidität des käuflichen Benzaldehyds berücksichtigt, das Reaktionsgemisch 3 Tage unter Kühlung auf der Maschine schüttelt und es nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetons nicht der Vakuum-, sondern sofort einer Wasserdampfdestillation unterwirft.

2-Phenyl-4-methyl-chinolin,



[1]) Z. f. angew. Chem. 35, 641 (1922).
[2]) Ann. Chem. 294, 275 (1897).

Kondensation von Anilin mit Benzalaceton nach Skraup unter Zusatz von Wasser (I).

9,3 g Anilin, 43,8 g Benzalaceton und 6 g Nitrobenzol wurden mit einer Lösung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,85) und 10,8 g Wasser versetzt und das Gemisch 6 Stunden erwärmt. Die Reaktionsmasse bestand aus einer dunkelbraunen, harzigen Masse, welche portionsweise mit angesäuertem Wasser ausgekocht wurde. Das vom Nitrobenzol befreite Filtrat schied beim Alkalisieren ein gelbbraunes Öl ab. Aus der getrockneten ätherischen Lösung desselben fällte Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag, der nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 1,5 g wog. Dieses Pikrat gab beim Zerlegen das von O. Fischer[1]) zuerst gewonnene 2-Phenyl-4-methyl-chinolin.

0,2020 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N$:		Gefunden:
N	6,39	6,32 %.

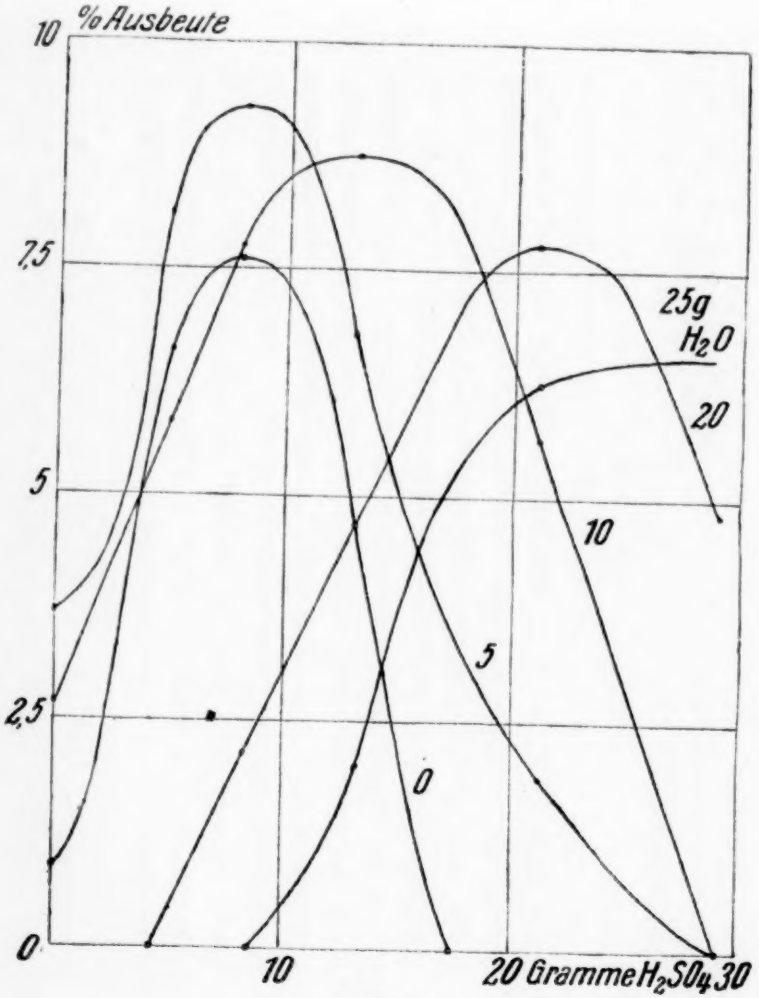
Kondensation von Anilin mit Benzalaceton nach E. Murmann (II).

28 g Anilin, 3,6 g Wasser und 2,7 g Nitrobenzol wurden mit 35,4 g konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,85) unter starker Kühlung vermischt, unter Rühren 10,9 g Benzalaceton zugesetzt und der entstandene Krystallbrei 5 Stunden auf 135—140° erhitzt. (Verhältnis von zugesetztem plus maximal gebildetem Wasser: 0,9.) Das Reaktionsprodukt wurde wie bei vorstehendem Versuch aufgearbeitet. Ausbeute: 1,3 g Pikrat = 4 % Base, bezogen auf die angewandte Anilinmenge.

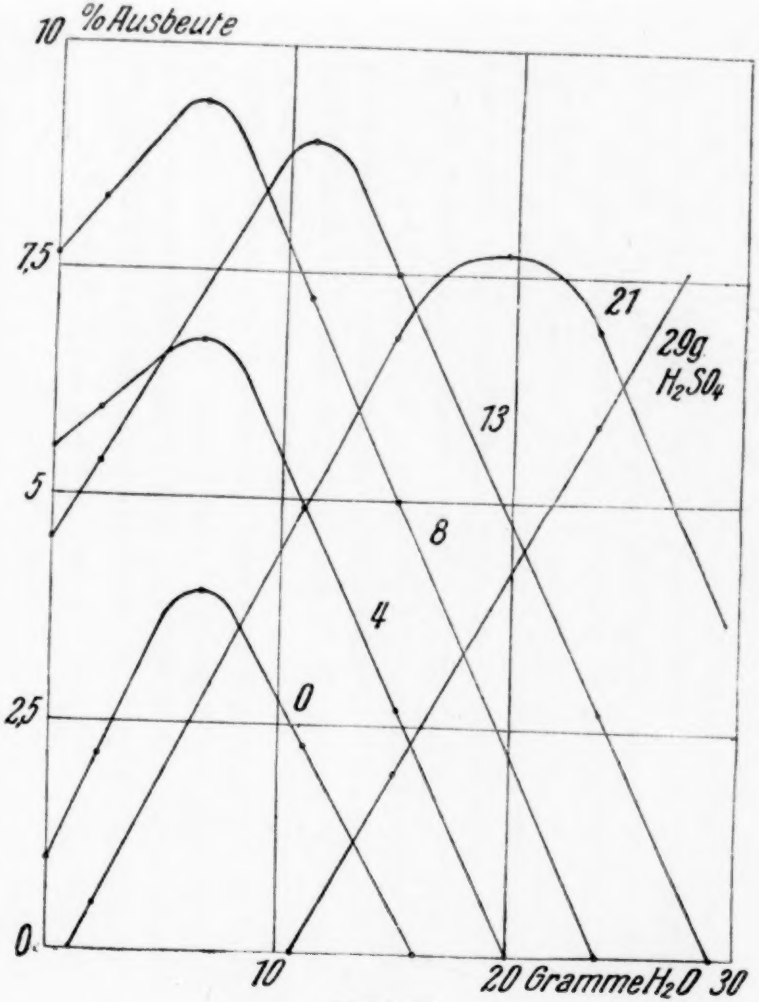
15,3 g Anilin, 11,6 g Wasser, 2,6 g Nitrobenzol wurden mit 41,0 g konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,85) und 12,2 g Benzalaceton wie oben vermischt, erhitzt und aufgearbeitet. (Verhältnis von zugesetztem plus maximal gebildetem Wasser: 0,58.) Ausbeute: 0,07 g Pikrat = 0,2 % Base.

Zwecks Verbesserung der Ausbeute an Chinolinderivat ist eine große Zahl von Versuchen durchgeführt worden, bei denen stets je 23,3 g Anilin, 36,5 g Benzalaceton, 2 g Arsensäure

[1]) Ber. 15, 1503 (1882); 16, 68 (1883).



Tafel I.



Tafel II.

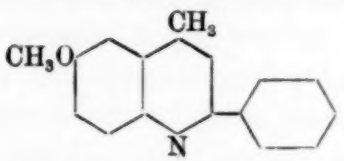
10 Stunden auf 135° rückfließend erhitzt und welche vollkommen gleich, wie bei (I) angegeben, aufgearbeitet wurden. Variation der Menge zugesetzter freier Schwefelsäure lieferte die aus der Kurventafel I ersichtlichen Resultate. Die Ergebnisse des Zusatzes wechselnder Mengen Wasser gibt die Kurventafel II wieder.

Weitere Versuche, bei welchen die Dauer des Erhitzens variiert wurde, erbrachten keine Erhöhung der Ausbeute. Auch Verwendung von Nitrobenzol, Pikrinsäure usw. an Stelle der Arsensäure erwiesen sich als nicht lohnend.

Ersatz der Schwefelsäure durch konzentrierte Salzsäure und Gebrauch von Anilinchlorhydrat lieferte bei 5 stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 135° 12,8% 2-Phenyl-4-methyl-chinolin. Bei diesem Versuch gelangten 4,4 g Anilinchlorhydrat, 5 g Benzalaceton, 17 Tropfen Wasser und 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure aufeinander zur Einwirkung.

Durch Veränderung der Salzsäure- und Wassermenge konnte bei dieser Arbeitsweise das eben genannte Resultat nicht verbessert werden. Zusatz von Oxydationsmitteln änderte dieses Ergebnis nicht wesentlich.

2-Phenyl-4-methyl-6-methoxychinolin,



Diese Substanz wird in einer Ausbeute von 8,8% erhalten, wenn 5,4 g salzsaures p-Anisidin, 5 g Benzalaceton, 3 Tropfen Salzsäure (D. 1,1) und 17 Tropfen Wasser 6 Stunden im Einschlußrohr auf 135° erhitzt werden und man den Bombeninhalt wie früher beschrieben aufarbeitet.

Eine Serie von Versuchen, bei welchen wechselnde Mengen von Salzsäure und Wasser und verschiedene Temperaturen angewandt wurden, ließ lediglich erkennen, daß einerseits unter den gebotenen Verhältnissen die Ausbeute nicht über 8,8% gesteigert werden kann, andererseits, daß dieselbe auch erlangt wird, wenn man obige Mischung 25 Stunden auf 100° erwärmt, daß aber keine oder nur ganz geringe Chinolinbildung

eintritt, wenn salzsaures p-Anisidin mit Benzalaceton ohne Zusatz von Salzsäure und Wasser zur Kondensation gelangt.

Die rohe, aus dem Pikrat gewonnene Base stellt ein dunkelbraunes, amorphes Pulver dar, welches, einmal aus Petroläther (Sdp. 60—90°) umkrystallisiert, kleine, schwach bräunliche Nadeln bildet. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Verbindung ungefärbt und analysenrein.

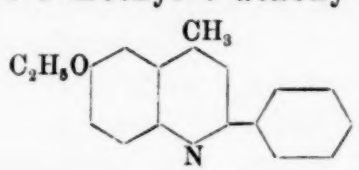
0,2711 g gaben 13,5 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 5,62	5,59 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin schmilzt bei 129° und ist in absolutem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol sehr leicht, in Petroläther (Sdp. 60—90°) und verdünntem Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. In Petroläther vom Sdp. 25—40° ist es nahezu unlöslich. Die sehr verdünnten Lösungen fluorescieren blau, besonders stark jene in Petroläther (Sdp. 60—90°).

Das Chlorhydrat scheidet sich aus konzentrierter Salzsäure in kleinen, büschelförmig angeordneten Nadeln ab. Das schwefelsaure Salz bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Lange, haarförmige, weiße Nadeln, in kochendem Wasser fast unlöslich. Ferrocyanid: Derbe farblose Nadeln, in kochendem Wasser fast unlöslich. Chromat: Meist „S"-förmig gebogene, feine Nadeln. Pikrat: Kleine, prismatische, gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolin,



Es wurde vorerst versucht, diese Verbindung mittels der bei der Kondensation von Anilin und p-Anisidin als am günstigsten befundenen Salzsäure–Wasserkombination zu gewinnen. Da hierbei aber nur eine Ausbeute von 3,1 % entstand, wurden systematische Experimente angestellt, welche ergaben, daß man

die unter diesen Bedingungen erzielbare beste Ausbeute von 5,3% erhält, wenn man 3,6 g salzsaures p-Phenetidin, 3 g Benzalaceton, 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 25 Tropfen Wasser im Einschlußrohr 20 Stunden auf 110° erhitzt und die Base als Pikrat isoliert.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose, prismatische Nadeln, die, aus Petroläther umgelöst, bei 153° schmelzen.

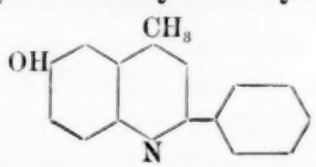
0,3033 g gaben 14,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}ON$:	Gefunden:
N 5,32	5,30%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolin löst sich leicht in absolutem Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, in verdünntem Alkohol und in Petroläther (Sdp. 60—90°) in der Kälte schwer.

Sehr verdünnte salzsaure oder schwefelsaure Lösungen des 2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolins fluorescieren blau. Das Chlorhydrat krystallisiert in dünnen, langen Nadeln. Das schwefelsaure Salz bildet derbe, nadelförmige Krystalle. Quecksilberdoppelsalz: Weiße Nadeln, unlöslich in kalter, gesättigter Sublimatlösung, leicht löslich in heißem Wasser. Ferrocyanid: Kleine, weiße Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Chromat: Lange, feine, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Pikrat: Meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in heißem Alkohol leicht löslich sind.

2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin,



Eine Reihe von Versuchen ergab, daß diese Substanz in einer Ausbeute von 7,7% entsteht, wenn 3 g salzsaures p-Aminophenol, 3 g Benzalaceton, 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 25 Tropfen Wasser im Rohr 40 Stunden auf 110° erhitzt werden.

Das durch Zerlegen des Pikrats mit lauwarmer Sodalösung erhaltene Rohprodukt wird zweckmäßig erst durch Verreiben mit wenig eiskaltem, absolutem Alkohol von anhaftenden, ge-

färbten Verunreinigungen befreit und hierauf aus einer möglichst geringen Menge konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Aus Benzol kommen flache, weiße, stark glänzende Nadeln, die sich an der Luft gelb färben und bei 211—212° schmelzen.

0,2928 g gaben 15,9 ccm N bei 27° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:		Gefunden:
N	5,96	5,91 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther und Chloroform. In Benzol, Toluol nur in der Hitze gut. In Petroläther ist die Base kaum löslich.

Das Chlorhydrat bildet weiße Nadeln, die auch in warmer verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz sind kleine Nadeln. Das Kalisalz entsteht beim Versetzen einer Lösung dieses Chinolinderivats in einer geringen Menge verdünnter Kalilauge mit 50 prozent. Kalilauge im Überschuß als Öl, welches zu derben, gelben Nadeln erstarrt. Ebenso erhält man das Natriumsalz. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, zu Drusen vereinigte, weiße Nadeln. Ferrocyanid: Sehr kleine, federförmige, weiße Nadeln, fast unlöslich in siedendem Wasser. Chromat: Ein in Wasser sehr schwer löslicher, gelber Niederschlag. Pikrat: Kleine, prismatische, gelbe Nadeln, in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich.

Äther des 2-Phenyl-4-methyl-oxychinolins.

Die nachfolgenden Substanzen wurden durch Behandlung des Kalisalzes dieses Chinolinderivats mit den entsprechenden Halogenalkylen bzw. Phenacylchlorid gewonnen.

n-Propyläther: Aus Alkohol farblose prismatische Nadeln, welche bei 110° schmelzen.

Isobutyläther: Breite Platten vom Schmp. 104°, die sich schwerer in Alkohol, leichter in Äther lösen.

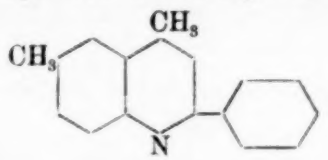
Isoamyläther: Krystallisiert aus Alkohol in langen, feinen, bei 117° schmelzenden Nadeln.

Allyläther: Aus verdünntem Alkohol große, farblose Platten, deren Schmelzpunkt bei 96,5° liegt.

Die sehr verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Lösungen dieser Stoffe fluorescieren blau.

Phenacyläther: Kleine rhombische Tafeln, die leicht in heißem, verdünntem Alkohol und in Äther löslich sind. Schmelzpunkt: 143°.

2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin,



Zwecks Darstellung dieses Derivates wurde p-Toluidin mit Benzalaceton sowohl bei Gegenwart von Schwefelsäure als auch bei Gegenwart von Salzsäure in Serienversuchen kondensiert. Die beste Ausbeute betrug im ersten Falle 8,2%, im zweiten 14,2% der theoretisch zu erwartenden Menge. Letztgenanntes Resultat wird erhalten, wenn man 5 g p-Toluidinchlorhydrat, 5 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 17 Tropfen Wasser im Einschlußrohr 6 Stunden auf 135° erhitzt.

Die Reinigung der Rohbase erfolgt am besten durch Lösen in wenig kochendem Alkohol und Versetzen des Filtrats mit Wasser bis zum Bestehenbleiben der auftretenden schwachen Trübung. Die beim Abkühlen in Nadeln auskrystallisierende Substanz schmilzt bei 92°. Wiederholung dieses Vorganges erhöht den Schmelzpunkt auf 93—93,3°.

0,2501 g gaben 14,2 ccm N bei 30° und 741 mm.

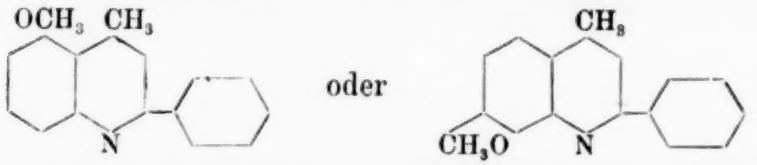
Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:		Gefunden:
N	6,01	6,02%.

Das 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin krystallisiert in farblosen, breiten Nadeln, die in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther in der Kälte leicht, in kaltem, verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

Das Chlorhydrat erscheint in langen feinen, weißen Nadeln, leicht in Wasser, schwer in verdünnter Salzsäure löslich. Das schwefelsaure Salz sind lange weiße Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Quecksilberdoppelsalz: Lange, prismatische Krystalle, in kaltem Wasser, kalter und heißer Sublimatlösung schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Ferrocyanid: Derbe, zu Drusen vereinigte, farblose, in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Chromat: Lange, gelbe,

in Büscheln angeordnete Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Pikrat: Lange, gelbe Nadeln, auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich.

2-Phenyl-4-methyl-5-methoxy-chinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-methoxy-chinolin,



Bei der Kondensation von m-Anisidin oder anderen meta-substituierten Homologen des Anilins mit Benzalaceton besteht die Möglichkeit der Bildung zweier isomerer Chinolinderivate. Die Entscheidung, welches dieser beiden Produkte in vorliegendem Falle oder bei den nachstehenden Prozessen erlangt wurde, bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Es konnte gezeigt werden, daß man eine Ausbeute von 14,8% erhält, wenn man 3,2 g salzsaures m-Anisidin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3 Tropfen Wasser 8 Stunden im Einschlußrohr bei 135° erhitzt und daß dieses Resultat auf 16,3% verbessert werden kann, wenn man im siedenden Wasserbad 12 Stunden erwärmt.

Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base erscheint als Öl, welches zweckmäßig zuerst in Salzsäure gelöst wird. Die Lösung des entstandenen, zweimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierten Chlorhydrats läßt beim Zusatz von Alkali und starkem Abkühlen die Verbindung als weiße, amorphe Masse ausfallen. Nach Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 120—160°) erhält man derbe, glänzende, rhombische Prismen, die bei 99,5° schmelzen.

0,2525 g gaben 13,15 ccm N bei 28° und 738 mm.

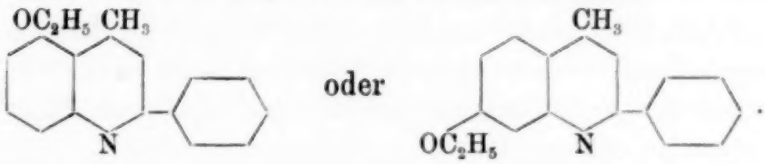
Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:		Gefunden:
N	5,62	5,56%.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, fast unlöslich in kaltem Petroläther und Benzin.

Das Chlorhydrat stellt dünne, glänzende, gelbe Blättchen dar. Das schwefelsaure Salz bildet feine, gelbe Blättchen, die

in kalter verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich sind. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, abgestumpfte Nadeln. Ferrocyanid: In Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Chromat: Gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln. Pikrat: Hellgelbe, rhombische Krystalle, in kaltem Alkohol und Äther fast unlöslich.

2-Phenyl-4-methyl-5-äthoxy-chinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-äthoxy-chinolin,



Die bei der Gewinnung der vorstehenden Verbindung als am günstigsten erkannte Wasser–Salzsäurekombination auf die Darstellung dieses Derivates übertragen, erbrachte eine Ausbeute von 14,8%. Variierung der zugesetzten Wasser- oder Salzsäuremenge hatte Sinken dieser Ausbeute zufolge. Hingegen trat Erhöhung derselben auf 17,8% ein, als 3,6 g salzsaures m-Phenetidin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3 Tropfen Wasser 10 Stunden auf 100° erhitzt wurden, welches Ergebnis nicht verbessert werden konnte.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Base federförmige, zu Drusen vereinigte Krystalle, die bei 105,5° schmelzen.

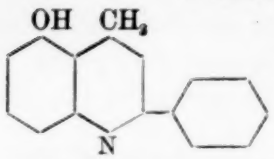
0,3010 g gaben 14,7 ccm N bei 25° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	5,32	5,29 %.

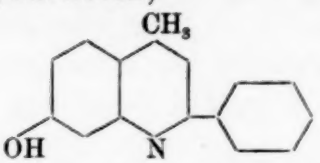
Die Verbindung ist in konzentriertem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Benzin auch in der Kälte äußerst leicht löslich.

Das Chlorhydrat besteht aus weißen Nadeln. Das schwefelsaure Salz aus zu kugelförmigen Drusen vereinigten kleinen weißen Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, weiße Nadeln, welche in heißem Wasser leicht, in verdünnter Sublimatlösung nahezu unlöslich sind. Ferrocyanid: Sehr schwer lösliche, fächerförmig angeordnete, lange Nadeln. Chromat: Sehr schwer lösliche, kleine, gelbe Nadeln. Pikrat: Große, starke, flache Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-5-oxychinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-oxychinolin,



oder



Serienversuche ergaben, daß man unter den bisher gebotenen Verhältnissen eine Ausbeute von 12,1% erhält, wenn 1,5 g salzsaures m-Aminophenol ($^1/_2$ Mol), 3 g Benzalaceton (1 Mol), 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure (0,08 Mol), 3 Tropfen Wasser (0,4 Mol) 10 Stunden auf 100° oder 110° im Einschlußrohr erhitzt werden.

Zur Reinigung des Rohproduktes benutzt man die beim 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin beschriebene Operation. Es resultieren schwach gelb gefärbte Nadeln, die, aus Benzol umkrystallisiert, weiß erhalten werden und bei 228° schmelzen. Beim Liegenlassen an der Luft färben sich diese Krystalle bald gelbbraun.

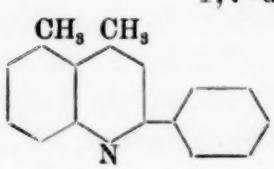
0,2091 g gaben 11,4 ccm N bei 27° und 743 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:		Gefunden:
N	5,96	5,89%.

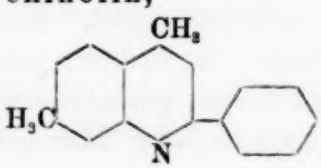
Dieses Chinolinderivat löst sich leicht in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform. In kaltem, verdünntem Alkohol, Benzol, Toluol, Petroläther, Benzin ist es schwer löslich.

Das Chlorhydrat stellt weiße bis hellgelbe Nadeln dar, die in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet haarförmige Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Lange Nadeln, in heißer Sublimatlösung sehr schwer, in heißem Wasser sehr leicht löslich. Ferrocyanid: Kleine, farblose Blättchen. Chromat: Derbe, prismatische, gelbe, sehr schwer lösliche Krystalle. Pikrat: Kleine, sternförmige Krystalle, die in siedendem Alkohol schwer löslich sind. Kalisalz: Kleine, körnige Krystalle.

2-Phenyl-4,5-dimethyl-chinolin oder 2-Phenyl-4,7-dimethyl-chinolin,



oder



Diese Verbindung wird in einer Ausbeute von 16,3% gewonnen, wenn man 3 g salzsaures m-Toluidin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3 Tropfen Wasser 10 Stunden auf 100—135° erhitzt. Erhöhung der Temperatur verursacht Sinken der Ausbeute.

Die Base wurde bei Zerlegung des aus Alkohol umkrystallisierten Pikrates als farbloses Öl erhalten, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Daß diese Substanz wahrscheinlich auch fest ist, dafür sprechen die Schmelzpunkte des inzwischen gewonnenen 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolins und des hier beschriebenen 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolins, die 91,5° und 93,3° betragen.

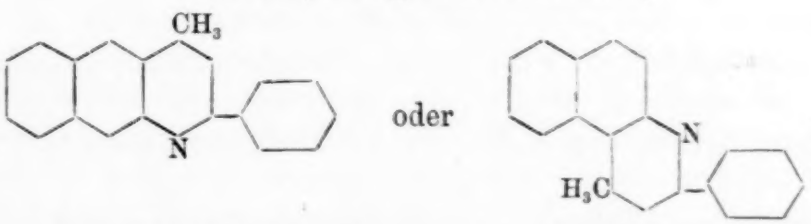
0,2031 g gaben 17,4 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:		Gefunden:
N	6,01	5,95% .

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Das Chlorhydrat bildet lanzettförmige Nadeln, die sich in verdünnter und konzentrierter Salzsäure und in Wasser sehr leicht lösen. Das schwefelsaure Salz besteht aus feinen, weißen Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Sehr lange, dünne Nadeln, in kochendem Wasser leicht, in verdünnter Sublimatlösung selbst in der Hitze schwer löslich. Ferrocyanid: Mikroskopisch kleine, kugelige Aggregate, die in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Chromat: Schwer lösliche Krystalle. Pikrat: Kleine, derbe Nadeln aus Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-naphtho-chinolin oder 3-Phenyl-1-methyl-naphtho-chinolin,



Die bei der Kondensation von, in m-Stellung substituierten Anilinen mit Benzalaceton als am günstigsten erkannte Salzsäure–Wasserkombination auf die Darstellung dieser Substanz angewandt, lieferte 24,6% Ausbeute. 3,5 g salzsaures β-Naph-

thylamin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, 3 Tropfen Wasser werden im Rohr 10—15 Stunden auf 120° erhitzt.

In diesem Falle ist es nicht notwendig, die tertiäre Base als Pikrat zu isolieren, da das Chlorhydrat dieses Naphthochinolins in verdünnter kalter Salzsäure sehr schwer löslich ist und daher beim Auskochen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure in der Kälte fast quantitativ ausfällt.

Die aus dem zweimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierten Chlorhydrat durch Alkali gewonnene Base bildet eine weiße krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung erst aus konzentriertem Alkohol, dann aus Ligroin (Sdp. 120 bis 160°) umkrystallisiert und hierbei in weißen prismatischen Nadeln erhalten wird, die bei 152° schmelzen.

0,2732 g gaben 13,0 ccm N bei 23° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N$:		Gefunden:
N	5,20	5,22 %.

Dieses Chinolinderivat löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, Toluol, schwerer in Äther, Alkohol, Petroläther.

Das Chlorhydrat bildet lange, glänzende, prismatische Nadeln, die in kalter verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich sind, leichter in heißem Wasser. Das schwefelsaure Salz stellt lange, farblose Nadeln dar, in kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, in Wasser fast unlösliche Nadeln. Ferrocyanid: Mikroskopisch kleine, krystallinische Aggregate. Chromat: Gelbe Nadeln, die sich gut aus Wasser umkrystallisieren lassen. Pikrat: Schwerlösliche kleine, gelbe Nadeln.

Chinolinderivate. II.

Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline.

Von

Hanns John und **G. Weber.**

[Aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

Die Darstellung von 2-Phenyl-4-methyl-chinolinen, welche in meta- oder para-Stellung zum Stickstoff des Chinolinringes substituiert sind, wurde in der vorstehenden Abhandlung mitgeteilt.

Da aber unter den für Bereitung dieser Stoffe angewendeten Bedingungen o-substituierte Aniline, Halogenaniline und die Aminobenzoesäuren usw. im besten Falle nur Spuren des erwarteten Chinolinderivates ergaben, erschien es auch mit Rücksicht auf die bereits früher ausgesprochene Vermutung interessant, festzustellen, ob die Ursache dieser meist negativen Befunde in der chemischen Beschaffenheit der aromatischen Amine selbst zu suchen sei, oder ob sich diese Substanzen unter geänderten experimentellen Verhältnissen bei der Kondensation mit Benzalaceton den anderen Produkten analog verhalten würden.

Es konnte gezeigt werden, daß o-Toluidin, o-Chloranilin, o-Amino-phenol, o-Anisidin, o-Phenetidin bei abgeänderten Versuchsbedingungen in guter Ausbeute die entsprechenden Basen liefern, daß die p-Halogen-aniline, wenngleich in geringerer Masse, desselben Ergebnisses fähig sind, daß o- und p-Amino-benzoesäure und mehrfach substituierte Aniline, z. B. Xylidin, Cumidin und auch Amino-naphthol und — wie zu erwarten stand — p-Amino-äthyl-benzol und Dimethyl-p-phenylendiamin, zur Gewinnung von 2-Phenyl-4-methyl-chinolinen durchaus geeignet sind.

Hingegen wurde beobachtet, daß die Einführung einer Nitrogruppe in das Anilin seine Eigenschaft, mit Benzalaceton in besagtem Sinne zu reagieren, stark herabsetzt, denn Versuche mit o- und p-Nitranilin verliefen vorläufig fast resultatlos. Vollkommen negativ waren bisher die z. B. mit Sulfanilsäure, m- und p-Amino-benzaldehyd, p-Amino-acetophenon, m-Amino-benzoesäure, o- und p-Amino-zimtsäure, den Phenylendiaminen, Amino-parakresol, Amino-salicylsäure, α-Naphthylamin, β-Amino-tetralin, β-Anthramin, β-Amino-anthrachinon durchgeführten Experimente. Mit Rücksicht darauf, daß in fast allen Fällen für jedes der in Gebrauch genommenen aromatischen Amine immer erst durch systematische Versuche, Variation des Schwefelsäure- oder Salzsäure- und Wasserzusatzes, Anwendung verschiedener Temperaturen, der Weg zur Darstellung der in Betracht kommenden Chinolinderivate gefunden werden mußte, besteht die wohl durch die nun mit o-substituierten Anilinen erzielten Ergebnisse berechtigte Hoffnung, auch ebengenannte Verbindungen mit Benzalaceton in gewünschtem Sinne kondensieren zu können, insofern nicht einzelne dieser und anderer Stoffe zufolge ihrer eigenen chemischen Beschaffenheit Chinolinbildung von vornherein ausschließen.

Die nachstehenden Produkte wurden zumeist durch Erhitzen der Komponenten bei Gegenwart von Salzsäure und Wasser in offenen Gefäßen gewonnen.

In Verfolg der früheren, unter Zusatz von Schwefelsäure in Einschlußröhren durchgeführten Versuche wurde die Beständigkeit des Benzalacetons gegen diese Säure geprüft. Hierbei konnte festgestellt werden, daß das Benzalaceton mit Schwefelsäure einer Konzentration bis zu 25% Schwefelsäuregehalt, 12 Stunden in der Bombe auf 110—115° erhitzt, sich nicht merklich verändert, daß 30prozent. Säure unter diesen Verhältnissen Gelbfärbung, 35- und 40prozent. Säure starke Bräunung und Verharzung herbeiführt. Die Grenze der Beständigkeit des Benzalacetons gegen Schwefelsäure unter Druck bei 110° liegt demnach bei einer Konzentration von etwa 30%.

Am Beispiel der Darstellung des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins wurde der Einfluß der Art der zugesetzten Mineralsäure auf den Ringschluß bzw. die Ausbeute untersucht. Es ergab sich hierbei, daß es gleichgültig ist, ob Schwefelsäure, Salz-

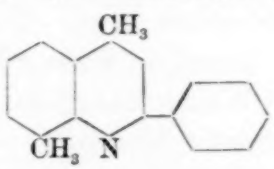
säure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in Verwendung tritt, und daß die Höhe der Ausbeute lediglich von der Konzentration der betreffenden Säure abhängt. Zusatz von gleich starken Säuren zeitigte gleiche Resultate.

Des weiteren wurde gefunden, daß mit Schwefelsäure das Maximum der Ausbeute an 2-Phenyl-4-methyl-chinolin, 14,6 %, bei einer Konzentration von 20 Volumprozenten liegt, während Salzsäure in einer Verdünnung 1 : 6 bei einem Versuch, bei dem 10 g Anilinchlorhydrat, 10 g Benzalaceton und 10 ccm dieser Salzsäure 10 Stunden rückfließend erhitzt wurden, 18,4 % der theoretisch möglichen Menge an Chinolinderivat entstehen ließ. Zusatz von geringen Mengen Jod wirkte bei mit Salzsäure und Anilin angestellten Experimenten günstig. Um etwa 3 % kann die Ausbeute erhöht werden, wenn das Benzalaceton nicht auf einmal, sondern in möglichst kleinen Portionen sukzessive zugesetzt und unter Rühren entsprechend länger gekocht wird.

Gebrauch von Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, erwies sich ohne Vorteil.

Beschreibung der Versuche.

2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolin,



Die unter den bisher angewandten Bedingungen erzielbare beste Ausbeute von 14,3 % an diesem Chinolinderivat ist das Ergebnis von zwei Versuchsserien. In der ersten wurde bei konstant gehaltenem, willkürlich gewähltem Salzsäurezusatz das Wasserquantum variiert und in der zweiten die gefundene optimale Menge Wasser in Anwendung gebracht und der Zusatz von Salzsäure jeweilig geändert.

Man gewinnt 14,3 % der theoretisch möglichen Menge oben genannter Substanz, wenn man 10 g salzsaures o-Toluidin ($C_7H_9N.HCl + H_2O$), 10 g Benzalaceton, 0,6 ccm konzentrierte Salzsäure (D. 1,1), 10,1 ccm Wasser wie nachfolgend beschrieben erhitzt und aufarbeitet.

Die Ausgangsstoffe wurden, nach Beifügen der erforderlichen Salzsäure- und Wassermenge, in einem Rundkolben unter Rückfluß 12—14 Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Die Temperatur im Kolben betrug hierbei 120—125°. Das Reaktionsprodukt lieferte nach mehrmaligem erschöpfenden Auskochen mit schwach angesäuertem Wasser ein nach Behandlung mit Tierkohle gelb gefärbtes Filtrat, aus welchem auf Zusatz von gesättigter Sublimatlösung das Quecksilberdoppelsalz der entstandenen tertiären Base niederfiel, welches — in diesem Falle am besten noch feucht — aus Wasser umkrystallisiert und in der üblichen Weise zerlegt wurde.

Zweimaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus der 25fachen Menge verdünnten Alkohols ergibt feine, weiße, analysenreine Nadeln.

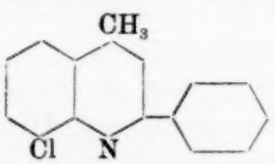
0,2260 g gaben 12,7 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:		Gefunden:
N	6,01	6,35 %.

Das 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolin ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Es schmilzt bei 91,5°.

Das Chlorhydrat bildet derbe Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwer in Salzsäure lösen. Das schwefelsaure Salz krystallisiert in langen, feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, nadelförmige Krystalle. Ferrocyanid: Kleine, grünlichgelbe Krystalle. Chromat: Kurze, feine Nadeln. Hydroperjodid: Öl, das bald zu roten Krystallen erstarrt. Pikrat: Kleine, goldgelbe Plättchen aus Äther, leicht löslich in Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-8-chlor-chinolin,



Eine Reihe von Versuchen erbrachte für die Gewinnung dieses Derivates die unter bisher angewandten Verhältnissen

vorläufig erreichbare beste Ausbeute von 1,5% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Dieses Resultat wird erhalten, wenn man 10 g salzsaures o-Chloranilin, 10 g Benzalaceton, 6 Tropfen konzentrierte Salzsäure, 6 ccm Wasser 12 Stunden rückfließend erhitzt und die entstandene Base als Quecksilberdoppelsalz isoliert.

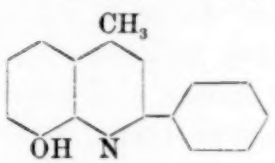
Die daraus in Freiheit gesetzte Substanz erscheint nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und nachherigem Umlösen aus Äther in starken, farblosen Platten, die bei 79—80° schmelzen.

0,1500 g gaben 0,0832 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NCl$:	Gefunden:
Cl 14,0	13,7%.

Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-4-methyl-8-chlorchinolins bildet lange, farblose Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich sind. Das schwefelsaure Salz stellt prismatische Nadeln dar. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, weiße, sternförmig angeordnete Nädelchen, in heißem Wasser gut löslich. Ferrocyanid: Undeutliche, kleine Krystalle. Chromat: Kleine, gelbe Nadeln. Hydroperjodid: Braunes Öl, das zu Krystallen erstarrt. Pikrat: Aus Äther kommen abgerundete Blättchen.

2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-chinolin,



Werden für die Darstellung dieser Verbindung die bei der Bereitung des 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolins als am günstigsten befundenen Bedingungen angewendet, entstehen 5% der theoretisch möglichen Menge an Chinolinderivat.

Da diese Ausbeute ungenügend erschien, gelangten Serienversuche zur Durchführung, bei welchen in der ersten Reihe der Salzsäurezusatz, in der zweiten das beigefügte Wasser variiert wurde. Es ergab sich hierbei, daß man einerseits ohne Zugabe von Salzsäure, nur bei Gegenwart von 3,6 ccm

Wasser für 7,25 ccm salzsaures o-Aminophenol und 5 g Benzalaceton, 3,8% der erwarteten Substanz erhält, daß aber andererseits dieses Resultat durch Beigabe von 7 Tropfen konzentrierter Salzsäure zu eben genannter Mischung auf 9% erhöht werden kann.

Die unter diesen Verhältnissen erlangbare beste Ausbeute von 10,6% wird gewonnen, wenn 7,25 g salzsaures o-Aminophenol, 7,5 g Benzalaceton, 7 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3,6 ccm Wasser unter Rückfluß 12 Stunden in mäßigem Sieden erhalten werden, und man die Chinolinbase als Quecksilberdoppelsalz zur Abscheidung bringt.

Das aus diesem Salz hergestellte rohe Produkt wird zweckmäßig erst in das Chlorhydrat übergeführt und dieses zweimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Die aus der möglichst kalten, wäßrigen Lösung dieses salzsauren Salzes mit Soda gefällte und mit Eiswasser alkalifrei gewaschene Substanz stellt eine weiße, pulverige, bei 57—58° unter schwacher Braunfärbung schmelzende Masse dar, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt beträgt dann 58°, wobei die analysenreine Verbindung wasserklar bleibt.

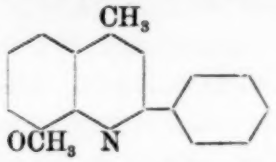
0,2503 g gaben 13,9 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:		Gefunden:
N	6,22	6,26%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-chinolin kommt aus Alkohol in derben, aus Äther in sehr feinen Nadeln. Es ist in der Kälte gut löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, in Benzin nur in der Hitze.

Das Chlorhydrat sind lange, feine, gelbe Nadeln. Das schwefelsaure Salz erscheint gleichfalls in Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, meist büschelförmig angeordnete Nadeln, die in heißem Wasser löslich sind und hieraus in der Kälte als feiner, weißer Niederschlag fast quantitativ ausfallen. Ferrocyanid: Kleine, gelblichgrün gefärbte, undeutliche Krystalle, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Chromat: Feine, gelbe Krystallnadeln. Hydroperjodid: Sehr feine, prismatische Krystalle. Pikrat: Aus Äther gelbe, pinselförmig vereinigte Nadeln, die in Alkohol mäßig löslich sind.

2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin,



Systematische Versuche ließen erkennen, daß man die unter den bisher gebrauchten Verhältnissen erzielbare beste Ausbeute von 13,0% an oben genannter Verbindung erhält, wenn man 15,9 g salzsaures o-Anisidin, 14,6 g Benzalaceton und 11,3 ccm Salzsäure einer Verdünnung 1:10 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt, wie früher angegeben, aufarbeitet.

Die zum Umkrystallisieren des rohen Quecksilberdoppelsalzes notwendige Wassermenge ist sehr beträchtlich. Trockenes, unreines Quecksilberdoppelsalz ist überhaupt kaum mit Wasser in Lösung zu bringen. Eine Reinigung kann durch Verreiben mit wenig eiskaltem Aceton erreicht werden. Diese Methode ist jedoch nur bei größeren Mengen Quecksilberdoppelsalz mit Vorteil zu gebrauchen, da es, wenn auch in geringem Maße, in Aceton löslich ist.

Aus der Rohbase wird auf die der Isolierung des 2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-chinolins analoge Weise ein grauweißes Pulver erhalten, welches nach einmaliger Umkrystallisation aus verdünntem und nochmaliger aus absolutem Alkohol und Ligroin bei 98° schmilzt.

0,2556 g gaben 12,4 ccm N bei 20° und 737 mm.

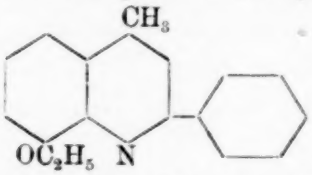
Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:		Gefunden:
N	5,62	5,49%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin krystallisiert in langen, derben, farblosen, prismatischen Nadeln, welche sich leicht in Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff lösen.

Das Chlorhydrat bildet haardünne, weiße Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich. Schwefelsaures Salz: Breite Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Heiß mit gesättigter Sublimatlösung und bei Gegenwart von viel Salzsäure gefällt, entstehen kurze rhombische Krystalle, in schwach salzsaurer Lösung „S"-förmig gebogene Nadeln. Ferrocyanid: Sehr kleine,

zu Drusen vereinigte Prismen, die sich schwer in Wasser lösen. Chromat: Feine, schwer lösliche Nadeln. Hydroperjodid: Feine Nadeln. Pikrat: Mit ätherischer Pikrinsäure aus der Lösung der Base in Äther abgeschieden, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe, fächerförmig angeordnete, lanzettähnliche Plättchen, die sich leicht in Alkohol lösen und bei 153° schmelzen.

2-Phenyl-4-methyl-8-äthoxy-chinolin,



Eine Ausbeute von 14,4% der theoretisch möglichen Menge an dieser Substanz entsteht, wenn man 10 g salzsaures o-Phenetidin, 10 g Benzalaceton, 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 4 ccm Wasser im offenen Gefäß 12 Stunden rückfließend kocht und die tertiäre Base als Quecksilberdoppelsalz isoliert.

Da die Löslichkeit dieses Quecksilberdoppelsalzes in Wasser sehr gering ist — 5 g benötigen etwa 2 Liter zur völligen Lösung —, empfiehlt es sich, dasselbe, wie beim 2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin angegeben, mit wenig eiskaltem Aceton zu waschen.

Die Rohbase wird zweimal aus verdünntem, einmal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus letzterem kommen weiße, kleine, derbe Nadeln vom Schmp. 98°.

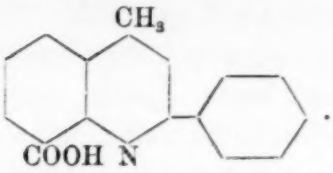
0,2800 g gaben 13,4 ccm N bei 21° und 739 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	5,32	5,42%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-8-äthoxy-chinolin löst sich leicht in Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (Sdp. 60—90°).

Das Chlorhydrat besteht aus feinen, weißen Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das schwefelsaure Salz bildet lange, weiße Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, nadelförmige Blättchen. Ferrocyanid: Kleine, krystallinische Aggregate. Chromat: Feine Nadeln. Hydroperjodid: Kleine, braunrote Krystalle. Pikrat: Goldgelbe, derbe, große Nadeln, die bei 182° schmelzen.

2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure,



Werden 10 g Anthranilsäurechlorhydrat, 10 g Benzalaceton unter Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser 12 Stunden unter Rückfluß in mäßigem Sieden erhalten, gewinnt man 8,7% der Theorie oben bezeichneten Chinolinderivates.

Durch Verminderung oder Erhöhung der angegebenen Wassermenge konnte unter den angewendeten Bedingungen diese Ausbeute nicht verbessert werden. Auch Zusatz einer geringen Menge Jod bewirkte keine wesentliche Veränderung derselben.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt am bequemsten in nachstehender Weise: Das aus der 50 fachen Menge heißen Wassers umkrystallisierte Quecksilberdoppelsalz wird mit — ein wenig mehr als berechnet — 2/1-n-Natronlauge unter gelindem Erwärmen verrieben, vom Quecksilberoxyd abfiltriert und im Filtrat die Substanz durch verdünnte Essigsäure gefällt. Der anfangs sehr voluminöse Niederschlag wird durch längeres Kochen krystallinisch. Wiederholung des Lösens in Alkali und Wiederausfällen mit verdünnter Essigsäure führt zu einem aus weißen Krystallen bestehenden, bereits sehr reinen Produkte. Dieses, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zeigt den Schmp. 201—202°.

0,2746 g gaben 13,2 ccm N bei 21° und 732 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	5,32	5,41%.

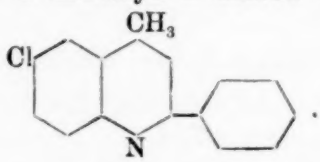
0,7330 g verbrauchten 27,83 ccm n/10-KOH. Ber. 27,86.

Die 2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure ist in verdünntem Alkohol, Äther, Benzol und Toluol schwer löslich.

Das Chlorhydrat bildet lange, weiße Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen. Das schwefelsaure Salz sind lange Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, feine, weiße Krystalle, in heißem Wasser gut löslich. Ferrocyanid: Kleine Blättchen. Pikrat: Feine, gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Natrium- und Kaliumsalz: Lange, dünne Nadeln, die sich ver-

hältnismäßig schwer in Wasser lösen. Magnesiumsalz: Aus feinen Nadeln bestehender Krystallfilz. Kalzium- und Bariumsalz: Derbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Quecksilber- und Bleisalz: Feine, lange Nadeln, sehr schwer in Wasser löslich. Eisensalz: Schmutzigweiße, feine Nadeln. Kupfersalz: Kurze, weiße Nadeln. Silbersalz: Weißer, zunächst gallertiger Niederschlag, der nach Kochen aus abgerundeten Blättchen besteht, die in Wasser schwer löslich sind.

2-Phenyl-4-methyl-6-chlor-chinolin,



Eine Reihe von Versuchen ergab, daß man diese Substanz mit der unter den bisher gebrauchten experimentellen Verhältnissen als am besten erkannten Ausbeute von 2,8% der theoretisch möglichen Menge gewinnt, wenn man 11 g salzsaures p-Chloranilin, 10 g Benzalaceton, 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 2,5 ccm Wasser 12 Stunden, wie früher angegeben, erwärmt und aufarbeitet.

Die Rohbase wird zunächst in das Chlorhydrat verwandelt und dieses zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Zerlegung desselben mit Alkali liefert ein weißes, krystallinisches Pulver, das man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren feine, prismatische Nadeln vom Schmp. 91,5°.

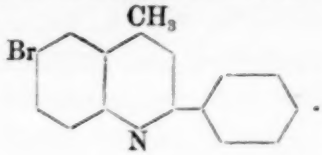
0,1084 g gaben 0,2052 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{12}NCl$:	Gefunden:
Cl 14,0	14,24%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-chlor-chinolin ist in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht, in Petroläther, Benzin schwer löslich.

Das Chlorhydrat bildet einen Krystallfilz, der aus weißen, feinen Nadeln besteht, die fast unlöslich in verdünnter Salzsäure sind. Das schwefelsaure Salz zeigt stärkere Krystalle. Quecksilberdoppelsalz: Weißer, gallertiger Niederschlag, in kochendem Wasser gut löslich. Ferrocyanid: Sternförmige, kleine Krystalle. Chromat: Gelbe, kurze Nadeln. Pikrat: Gelbe, prismatische Nadeln aus Äther.

2-Phenyl-4-methyl-6-brom-chinolin,



Systematische Versuche erbrachten für dieses Chinolinderivat die unter den bisher eingehaltenen Verhältnissen erzielbare beste Ausbeute von 3,8%, als 10 g salzsaures p-Bromanilin, 10 g Benzalaceton, 6 Tropfen konzentrierte Salzsäure, 5 ccm Wasser 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurden.

Die aus dem zweimal umkrystallisierten Quecksilberdoppelsalz in Freiheit gesetzte Base wird, wie beim 2-Phenyl-4-methyl-6-chlorchinolin beschrieben, gereinigt.

Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol liefert große, derbe, farblose Nadeln, die bei 100° schmelzen.

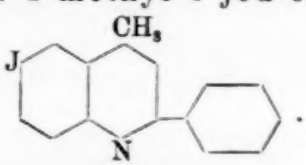
0,1482 g gaben 0,6720 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NBr$:		Gefunden:
Br	26,82	26,04 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-brom-chinolin löst sich in der Kälte leicht in Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in absolutem Alkohol.

Das Chlorhydrat besteht aus haarförmigen, dünnen Nadeln. die in Wasser gut, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind, Das schwefelsaure Salz bildet prismatische Krystalle. Quecksilberdoppelsalz: Undeutlich ausgebildete Nadeln. Ferrocyanid: Feine, weiße Kryställchen. Chromat: Feine, gelbe Krystalle, die sich in heißem Wasser ziemlich leicht lösen. Pikrat: Gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, in Alkohol und Äther schwer löslich.

2-Phenyl-4-methyl-6-jod-chinolin,



Diese Verbindung wurde erhalten, als 6 g salzsaures p-Jodanilin, 6 g Benzalaceton, 0,2 ccm konzentrierte Salzsäure, 2,5 ccm Wasser — wie gerade besprochen — erhitzt und aufgearbeitet wurden.

Die Ausbeute war sehr gering.

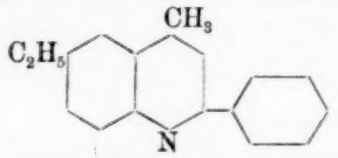
Als Rohbase resultierte ein Öl, welches erst nach wiederholtem Benetzen mit Alkohol und langsamem Verdunstenlassen desselben in der Kälte sich in prismatische, derbe Krystalle umwandelte, die ungefähr bei 50° schmolzen.

Die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol, Äther ist groß.

Auf die Durchführung einer Analyse mußte mangels Substanz vorläufig verzichtet werden.

Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-4-methyl-6-jodchinolins stellt feine, prismatische Nadeln dar, welche sich leicht in Wasser, schwer in Salzsäure lösen. Quecksilberdoppelsalz: Sehr dünne, kleine, weiße Nadeln, löslich in heißem Wasser. Ferrocyanid: Undeutliche Krystalle, schwer löslich in heißem Wasser. Chromat: Kleine, gelbe Krystalle. Pikrat: Feine, gelbe Nadeln aus Äther.

2-Phenyl-4-methyl-6-äthyl-chinolin,



Dieses Chinolinderivat wurde sowohl durch Erhitzen der Komponenten in geschlossenen Röhren, als auch durch Erwärmen des Reaktionsgemisches in offenen Gefäßen gewonnen.

Hierbei wurde einerseits festgestellt, daß bei erstgenannter Arbeitsweise die Höhe der in Anwendung gebrachten Temperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Ausbeute ausübt und zwar stieg die Ausbeute von 5% auf 10%, sobald die Temperatur von 135—140° auf 100° erniedrigt wurde. Andererseits wurde gefunden, daß Zusatz von steigenden Mengen Salzsäure die Ergebnisse nicht verbessert, daß aber durch Vermehrung der beigefügten Wassermenge dieses erreicht wird.

Bei Benützung der an zweiter Stelle genannten Methode wurde das Optimum der unter diesen Bedingungen erzielbaren Ausbeuten mit 15% konstatiert, welches Resultat sich ergibt, wenn 5 g salzsaures p-Aminoäthylbenzol, 8 g Benzalaceton, 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 2,5 ccm Wasser 12 Stunden

gekocht werden und man die Chinolinbase als Pikrat zur Abscheidung bringt.

Die Rohbase wird zunächst in Salzsäure gelöst und das ausfallende Chlorhydrat zweimal umkrystallisiert. Hierauf zerlegt man dasselbe und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Aus diesem kommen große, würfelförmige, farblose Krystalle, welche bei 74° schmelzen.

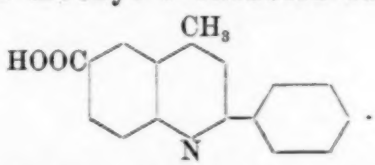
0,2342 g gaben 12,0 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N$:	Gefunden:
N 5,67	5,73 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-äthyl-chinolin löst sich in der Kälte leicht in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, in verdünntem Alkohol ist es nur in der Hitze gut löslich.

Das Chlorhydrat bildet weiße Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das schwefelsaure Salz sind lange, büschelförmig vereinigte Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, weiße, meist sternförmig angeordnete Nadeln, ziemlich leicht in Wasser löslich. Ferrocyanid: Kleine Nadeln. Chromat: Nadelförmige, gelbe Krystalle. Pikrat: Wohlausgebildete, kleine, gelbe Krystalle, unlöslich in Äther und verdünntem Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-6-chinolin-carbonsäure,



Dieses Chinolinderivat wird in einer Ausbeute von 5 % der theoretisch möglichen Menge erhalten, wenn man 44 g salzsaure p-Aminobenzoesäure, 40 g Benzalaceton, 2,2 ccm konzentrierte Salzsäure und 56 ccm Wasser 12 Stunden in mäßigem Sieden erhält und das Reaktionsprodukt, wie bei Gewinnung der 2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure beschrieben, aufarbeitet.

Nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz farblose Nadeln, die bei 228° schmelzen.

0,2680 g gaben 12,3 ccm N bei 16° und 738 mm.

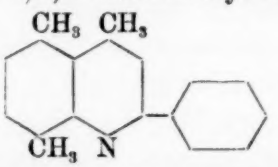
Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N 5,32	5,27 %.

0,7155 g verbrauchten 27,20 ccm n/10-KOH. Ber. 27,19.

Die 2-Phenyl-4-methyl-6-chinolin-carbonsäure löst sich schwer in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

Das Chlorhydrat besteht aus rosettenförmig angeordneten, farblosen Nadeln. Das schwefelsaure Salz sind feine, schwer in Wasser lösliche Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Gallertiger, weißer Niederschlag. Ferrocyanid: Kleine Krystalle. Chromat: Feine, gelbe Prismen, in heißem Wasser löslich. Pikrat: Haardünne Nadeln aus Äther, in verdünntem Alkohol unlöslich. Kali- und Natronsalz: Feine, lange, in Wasser lösliche Nadeln. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisierte, sehr schwer lösliche hellgefärbte Niederschläge.

2-Phenyl-4,5,8-trimethyl-chinolin,



Von drei orientierenden Versuchen erbrachte derjenige die beste Ausbeute von 7,1% der Theorie, bei welchem 40 g salzsaures p-Xylidin, 40 g Benzalaceton, 5 ccm konzentrierte Salzsäure und 25 ccm Wasser, wie bereits angegeben, erhitzt und aufgearbeitet wurden.

Die durch Zerlegung des aus Wasser umkrystallisierten Quecksilberdoppelsalzes gewonnene Rohbase wird zweckmäßig erst in ihr Chlorhydrat übergeführt und dieses, durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure gereinigt. Beim Versetzen der Lösung dieses salzsauren Salzes in Wasser mit Soda — bei etwa 0° — fällt das Produkt krystallisiert aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 111,5°. Umkrystallisation aus Alkohol hatte keine Änderung des Schmelzpunktes zur Folge.

0,2530 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 738 mm.

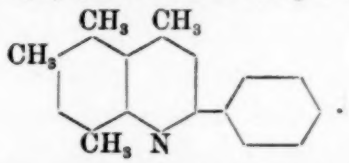
Berechnet für $C_{18}H_{17}N$:		Gefunden:
N	5,67	5,76%.

Das 2-Phenyl-4,5,8-trimethyl-chinolin bildet kleine, prismatische Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, in verdünntem Alkohol schwer lösen.

Das Chlorhydrat sind lange, feine Nadeln, verhältnismäßig schwer löslich in Wasser. Das schwefelsaure Salz besteht aus

langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, krumme Nadeln, in heißem Wasser löslich. Ferrocyanid: Undeutlich krystallisierter Niederschlag, schwer in heißem Wasser löslich. Chromat: Kleine, gelbe Krystalle. Hydroperjodid: Öl, das zu kleinen, braunen Krystalldrusen erstarrt. Pikrat: Gelbe Nadeln aus Äther, aus dem es erst nach Reizen oder Impfen krystallisiert.

2-Phenyl-4,5,6,8-tetramethyl-chinolin,



Diese Verbindung kann in einer Ausbeute von 6,2% dargestellt werden, wenn man 50 g salzsaures Pseudocumidin, 40 g Benzalaceton, 2,5 ccm konzentrierte Salzsäure, 25 ccm Wasser 12 Stunden kocht und die Chinolinbase als Quecksilberdoppelsalz abscheidet.

Das notwendigerweise aus viel Wasser umkrystallisierte Quecksilberdoppelsalz wird am besten noch feucht zerlegt. Die Rohbase reinigt man wie beim 2-Phenyl-4,5,8-trimethylchinolin beschrieben. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz kleine, farblose, quadratische Plättchen, die bei 128° schmelzen.

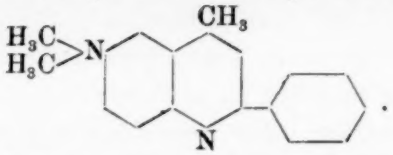
0,2340 g gaben 11,4 ccm N bei 22° und 739 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{19}N$:		Gefunden:
N	5,37	5,46%.

Das 2-Phenyl-4,5,6,8-tetramethyl-chinolin ist in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in kaltem, verdünntem Alkohol und Benzin schwer löslich.

Das Chlorhydrat besteht aus feinen, weißen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Das gleichfalls in Nadeln krystallisierende schwefelsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, weiße Krystalle. Ferrocyanid: In Wasser schwer löslicher, weißer, krystallinischer Niederschlag. Chromat: Gelbe, auch in kochendem Wasser unlösliche Krystalle. Pikrat: Kleine, gelbe Nadeln aus Äther, schwer löslich in Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-6-dimethyl-aminochinolin,



Diese Verbindung wurde zunächst durch 10 stündiges Erhitzen auf 120° von 2 g salzsaurem p-Dimethylphenylendiamin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 10 Tropfen Wasser im Einschlußrohr als rotgefärbtes Quecksilberdoppelsalz in einer Menge von 1,4 g erhalten.

Die aus diesem in Freiheit gesetzte Base wird zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet dann schwach gelb gefärbte, quadratische, zu Drusen vereinigte Platten, welche bei 131—132° schmelzen.

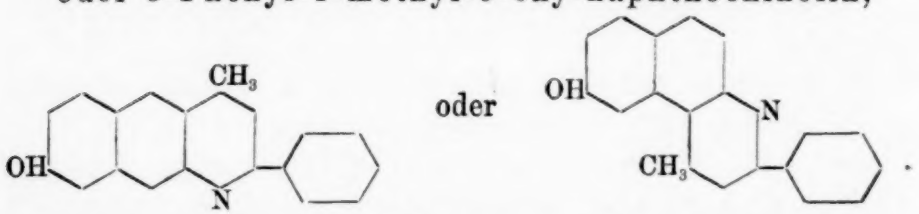
0,1450 g gaben 13,8 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:		Gefunden:
N	10,7	10,7 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-dimethyl-aminochinolin löst sich leicht in absolutem Alkohol, Äther, Benzol — aus letzterem krystallisiert die Base farblos —, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff. Beim Liegen an der Luft färbt sich die Substanz dunkel.

Das Chlorhydrat besteht aus feinen, langen, weißen oder schwach gelb gefärbten Nadeln. Das schwefelsaure Salz sind lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, weiße, meist büschelförmig angeordnete Nadeln. Ferrocyanid: Kleine, farblose Würfel. Chromat: Gelbe, undeutliche Krystalle. Pikrat: Rote Prismen, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich.

2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-naphthochinolin
oder 3-Phenyl-1-methyl-9-oxy-naphthochinolin,



Man gewinnt 11,8 % der theoretisch möglichen Menge dieses Chinolinderivates, wenn man 3 g salzsaures 2,7-Amino-

naphthol, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 10 Tropfen Wasser 10 Stunden in der Bombe auf 120° erhitzt und die Reaktionsmasse, wie früher angegeben, aufarbeitet.

Die Rohbase bildet nach Abdestillieren des Äthers harte, rote, kugelförmige Krystalldrusen, welche in absolutem Alkohol heiß gelöst werden. Nach Filtration und Zusatz von ein wenig mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure wird die Lösung stark abgekühlt. Es fällt das Chlorhydrat in langen, gelben Nadeln aus, welche mit absolutem Alkohol und trockenem Äther gewaschen werden. Wird dieses Salz in Wasser zu lösen versucht, tritt in der Siedehitze hydrolytische Spaltung ein. Die ausgeschiedene, geschmolzene, freie Base erstarrt beim Erkalten zu einem weißen Krystallkuchen.

Nach Umkrystallisation dieses Produktes aus verdünntem Alkohol resultieren schön ausgebildete, sternförmig angeordnete, prismatische Nadeln, die bei 107—108° schmelzen.

0,2517 g gaben 11,3 ccm N bei 22° und 726 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 4,91	4,96 %.

Die Substanz löst sich leicht in kaltem, absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat kommt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln. Das schwefelsaure Salz besteht aus langen, derben, farblosen Prismen. Pikrat: Rosettenförmig angeordnete Plättchen, schwer löslich in Äther und Alkohol. Kalisalz: Feine, weiße Nadeln, verhältnismäßig schwer löslich in Wasser. Natriumsalz: Feine, weiße Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. sei auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung von Ausgangsmaterial nochmals ergebenst gedankt.

Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe.

Von

W. Madelung, Freiburg i. B.

(Eingegangen am 19. Juli 1925.)

Die Beziehungen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe zu den Salzen von Carbonsäuren und Amidinen vom Standpunkte der Komplexauffassung.

A. v. Baeyer hat in der siebenten Mitteilung[1]) seiner klassischen Arbeiten über „Dibenzalaceton und Triphenylmethan" auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen, die ihm zeigten, daß das einfache Triphenylcarbinol und seine Methoxyderivate sich in vielen Beziehungen den Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe analog verhalten, die Ansicht ausgesprochen, daß der üblichen chinoiden Konstitutionsauffassung der basischen Triphenylmethanfarbstoffe eine solche gleichwertig sei, nach der z. B. das normale Farbsalz des Pararosanilins als konstitutionell analog den Carboniumsalzen aus Triphenyl- oder Trianisylcarbinol betrachtet wird. Chemische und optische Eigenschaften der Farbstoffe werden hiernach auf die anomale Valenzbetätigung des aktivierten Zentralkohlenstoffatoms zurückgeführt, die der des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen vergleichbar als Carboniumbindung bezeichnet wird, und für die mit dem Auftreten der Carboniumbindung verbundene Farbe gilt der neue Begriff der Halochromie.

Diese Carboniumannahme der basischen Triphenylmethanfarbstoffe hat Baeyer dann wieder zurückgezogen, als er im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen Ergebnisse erhielt, mit denen sie unvereinbar zu sein schienen.[2]) Die Gründe hierzu haben aber offenbar nicht gleiches Gewicht, da verschiedene

[1]) Ber. **38**, 569 (1905).

[2]) Ann. Chem. **354**, 152 (1907); **372**, 80 (1910).

Beobachtungen als gegen die Carboniumtheorie sprechend angeführt werden, die noch in der siebenten und achten[1]) Mitteilung der oben genannten Untersuchungsreihe im Sinne derselben gedeutet wurden. So gilt als gegen die Carboniumtheorie sprechend der Umstand, daß ein Ersatz der Carbinolhydroxyle durch geeignete Säureradikale wohl bei allen Mono-, Di- und Tri-methoxyderivaten des Triphenylcarbinols in der Ortho-, Meta- und Parareihe zu einem gleichartigen, wenn auch hinsichtlich der Farbintensität und Hydrolysenbeständigkeit verschiedenen Halochromiezustand führt, bei den aminosubstituierten Triphenylcarbinolen aber ein der Halochromie jener Verbindungen vergleichbarer Farbsalzzustand nur dann auftritt, wenn wenigstens eine Aminogruppe sich in Parastellung zum zentralen Kohlenstoffatom befindet. Dem läßt sich entgegenhalten, wie auch schon von Baeyer selber in der achten Mitteilung angedeutet wird, daß solche Unterschiede durch die einfache Annahme deutbar sind, daß aminosubstituierte Carboniumsalze nur dann existenzfähig sind, wenn die für paraständige Substituenten als am stärksten aktivierend erkannte Wirkung noch nicht durch die mit ihr konkurrierende in der Ortho- und Metastellung überwiegende Neigung zur Bildung von Ammoniumsalzen überwogen wird.

Auch die Eigenart der Absorption der Fuchsinfarbstoffe kann angesichts des ganz ähnlichen Absorptionsspektrums der p-Trijodtriphenylcarboniumsalze keinen entscheidenden Grund gegen die Carboniumauffassung derselben bilden. Ausschlaggebend für das Fallenlassen seiner umfassenderen Carboniumtheorie war für Baeyer jedenfalls der Umstand, daß ohne eine grundsätzliche Änderung in der Auffassung aller organischen Salze die Übertragung der Carboniumannahme auf die sauerstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe nicht möglich war, eine analoge Konstitution sich aber zwingend aus der von ihm festgestellten Identität der Absorption von Farbsalzen des Pararosanilins mit denen des Aurins, von solchen des Doebnerschen Violetts mit denen des Benzaurins ergibt.

Die Frage nach der Konstitution der Farbsalze ist eine solche nach der Konstitution ihrer Ionen. Läßt sich zeigen,

[1]) Ber. 38, 1156 (1905).

daß es theoretisch denkbar ist, daß im Ion eines Aurinsalzes drei Reste C_6H_4O gleicher Funktion mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden sind, so lebt auch die Carboniumauffassung der basischen Farbstoffe als diskutierbar wieder auf. Man kann dann die Carboniumauffassung verallgemeinern als Komplexauffassung, wobei als Komplex ein elektrisch geladenes oder neutrales Atomaggregat definiert werden mag, dem folgende Eigenschaften zukommen:

1. Um ein Zentralatom mit im Sinne der Valenzauffassung anomaler, d. h. in elektrisch neutralen Verbindungen erster Ordnung nicht vorkommender Bindefähigkeit ist eine bestimmte bei allen unter Erhaltung des Komplexes verlaufenden Umwandlungen sich gleich bleibende Zahl (Koordinationszahl) von Liganden (Atomen, Resten, Molekülen) angeordnet.

2. Liganden gleicher Atomart und gleicher Atomverkettung sind nach Bindungsweise und Funktion gleich, und an die Stelle eines Liganden kann nur ein anderer entsprechender Bindungsweise und Funktion treten, wenn nicht der Komplextypus, d. h. seine Eigenart als ein oder mehrfach geladenes Anion oder Kation bzw. als Neutralkomplex eine Änderung erfahren soll.

Punkt 2 dieser Definition entspricht der Betrachtungsweise, in der man die Ionen der verschiedenen Oniumsalze allgemein aufzufassen pflegt. Bei diesen wird die Annahme gemacht, daß bei der Salzbildung aus Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen erster Ordnung das an sich negativste Atom unter gleichzeitiger Änderung seiner Bindefähigkeit (Valenz) zum Träger der positiven elektrischen Ladung des Kations wird und die gleiche Annahme macht Baeyer auch für das zentrale Kohlenstoffatom derjenigen Verbindungen, die zweifellos als Carboniumverbindungen angesehen werden müssen. Die Annahme eines bestimmten Atoms als Träger der elektrischen Aufladung läßt sich bei den Oniumverbindungen nur dann rechtfertigen, wenn man die weitere Annahme macht, daß die positiven peripheren Atome oder Reste das Zentralatom so beeinflussen, daß es trotz seiner negativen Natur, die ihm für sich allein die entgegengesetzte Elektroaffinität zuweisen würde, positiv aufgeladen wird. Man kann nun bekanntlich diese einfache Annahme in umgekehrtem Sinne

auch auf die ähnlich aufgebauten Anionen übertragen und in einer früheren Mitteilung[1]) wurde zu zeigen versucht, daß bei folgerichtiger Anwendung derselben auch bei den organischen Elektrolyten fast immer eine einheitliche Auffassung ihrer Ionen im Sinne der Komplexauffassung möglich ist.

Es muß nun allerdings zugegeben werden, daß die aus der alten Oniumauffassung abgeleitete einfachste Komplexauffassung weder die einzige Möglichkeit darstellt, nach der ein Ausgleich des Komplexbegriffs mit dem besonders die organische Chemie beherrschenden Valenzbegriff erzielt werden kann, noch auch diejenige Form der Definition, die der Schöpfer des Komplexbegriffs, A. Werner, gewählt hat. Diese Auffassungsform wich in der Anfangszeit der Entwicklung des Komplexgedankens zu sehr von der damals noch in gleicher Weise für anorganische wie organische Verbindungen herrschenden Annahme der Übereinstimmung von Valenzzahl und Zahl der Bindungseinheiten ab, als daß sie sich ohne Kompromiß hätte durchsetzen können. Dieses Kompromiß, die Einführung des Nebenvalenzbegriffs war aber für Werner nur ein Notbehelf, mit dem er den Forderungen der herrschenden Anschauungsweise ausweichen konnte. Er hat in seiner Formulierung der Komplexe diese immer als rein zentral orientierte Gebilde behandelt und mehrfach darauf hingewiesen, daß ein wirklicher Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindung nicht besteht.

Später hat W. Kossel[2]) auf Grund der neueren Erkenntnisse über den Atomaufbau die Komplexauffassung bei anorganischen Komplexen im Sinne gleicher Funktion gleichartiger Peripherieteile zu begründen versucht, ohne hierbei ein einzelnes Atom als besonderen Träger der elektrischen Ladung zu betrachten. Die von ihm versuchte rein elektrostatische Auffassung der Valenz ist für auch nur teilweise homöopolare Verbindungen nicht durchführbar. In der Folgezeit hat dann aber doch eine Reihe von Versuchen aus der heutigen Kenntnis des Atomaufbaus heraus dem Problem der Valenz aus der Atombindung in homöo- und heteropolaren

---

[1]) Ann. Chem. **427**, 351 (1921).
[2]) Ann. d. Phys. **49**, 229 (1916).

Verbindungen eine neue Grundlage zu geben, mehr oder weniger Erfolgt gehabt[1]) und es scheint sicher zu sein, daß bei Benutzung von Elektronenformeln nicht nur für die von Kossel allein berücksichtigten heteropolaren, sondern ebenso auch für rein homöopolare Verbindungen eine befriedigendere Auffassung der Valenz- und Atombindungsbeziehungen ermöglicht wird. Es sei hier nur auf die Ausführungen von K. Fajans[2]) und C. A. Knorr[3]) hingewiesen, aus denen hervorgeht, wie durch die Annahme von Deformationen der Elektronenhüllen ein vollständiger Übergang der von Kossel allein berücksichtigten elektrostatischen oder ionogenen Bindungsweise in die rein homöopolare möglich ist.

Eine eingehendere Behandlung der bei der Benutzung von Elektronenformeln gewinnbaren Gesichtspunkte, die trotz aller heute noch bestehenden Unvollkommenheiten doch wohl eine vertiefte Einsicht in das Wesen des Komplexgedankens ermöglichen, kann erst am Schlusse der Besprechung der aus diesem ableitbaren Folgerungen gebracht werden. Wir können den Aufbau so komplizierter Moleküle, wie es die salzartigen Triphenylmethanverbindungen sind, nur durch Ableitung aus einfacheren erkennen und wollen daher zunächst diejenigen einfacheren Verbindungen betrachten, aus denen sie in einfacher Weise abgeleitet werden können. Die einfachen Verbindungen, die wir somit als Stammformen der genannten salzartigen Verbindungen betrachten können, sind erstens Carbonate und carbonsaure Salze, zweitens Guanidoniumsalze und Salze der Amidine, drittens Carboniumsalze ohne andere Elemente als Kohlenstoff und Wasserstoff im Kation.

Die gleiche Schwierigkeit, wie sie Baeyer für die Übertragung der Carboniumauffassung auf Benzaurin und Aurinsalze begegneten, findet man, wenn man die Onium- oder Komplexauffassung auf die Salze von Carbonsäuren oder die Carbonate übertragen will. Man müßte bei diesen, wenn man von den mit Einzelvalenzen gleichgesetzten Ladungseinheiten absieht, dem geladenen Kohlenstoff im Ion einer Carbonsäure fünf-

[1]) Vgl. G. N. Lewis, Am. Soc. 38, 762 (1916); J. Langmuir, Am. Soc. 41, 868 (1919); 42, 274 (1920).

[2]) Naturwissenschaften 71, 165 (1923).

[3]) Z. f. anorg. Chem. 129, 109 (1923).

wertige Bindungsbetätigung, dem eines Carbonations gar sechswertige zuschreiben, eine Annahme, vor der der Komplexauffassung ungewohnte Organiker zurückscheuen wird, die aber nur folgerichtig ist, wenn man die Komplexe $[NH_4]'$ und $[BF_4]'$ als konstitutionell analog gelten läßt. Für die Komplexauffassung der Salze von Carbonsäuren ist kürzlich auf Grund optischer Befunde A. Hantzsch[1]) eingetreten, ohne sich allerdings über die angedeutete Schwierigkeit ausführlich zu äußern. Über diese Frage muß aber die Entscheidung fallen. Entweder man entschließt sich dazu, dem Kohlenstoff im geladenen Kohlenstoffkomplex geradeso wie dem Stickstoff oder Bor im geladenen Stickstoff- oder Borkomplex eine die Höchstwertigkeit in elektrisch neutralen Verbindungen übersteigende Bindungswertigkeit zuzuerteilen oder man läßt den Komplexgedanken überhaupt als für die organische Chemie ungeeignet fallen. Zu letzterer Stellungnahme ist man durch die Erfolge der alten organischen Strukturauffassung nicht gezwungen, da sie sich ausschließlich bei der Behandlung der Strukturprobleme von Neutralverbindungen oder der homöopolaren Bestandteile organischer Elektrolyte eingestellt haben. Für den Versuch einer durchgreifenden Durchführung des Komplexgedankens sprechen die zunehmenden Schwierigkeiten in der Deutung von Strukturfragen organischer Ionen, die auch Hantzsch für die Carbonsäureionen zum Komplexgedanken führte, ebenso wie die Forderung einheitlicher Behandlung anorganischer und organischer Strukturfragen. Ob die Ergebnisse der Krystalluntersuchung mit Röntgensstrahlen wie derjenigen des Calcits durch W. L. Bragg[2]), auf die ich an anderer Stelle bereits hingewiesen habe[3]), als Beweis für die Richtigkeit der Komplexidee betrachtet werden können, mag dahingestellt sein. Es handelt sich zunächst nur darum, ob die Komplexauffassung brauchbar ist, das kann aber erst entschieden werden, wenn wenigstens der Versuch ihrer Durchführung gemacht worden ist.

Wenn man die Komplexauffassung bei den Salzen von Carbonsäuren und den Carbonaten als gegeben ansehen will,

---

[1]) Ber. **50**, 1422 (1917).
[2]) Z. f. anorg. Chem. **90**, 246 (1914).
[3]) Ann. Chem. **427**, 45 (1921).

so erscheint es als durchaus folgerichtig, die gleiche Auffassung auch für die Salze der Amidine und des Guanidins zu vertreten, in deren Kationen NH_2-Gruppen zum zentralen Kohlenstoffatom im gleichen Verhältnis stehen, wie die Sauerstoffatome in den Ionen von carbonsauren Salzen und Carbonaten zu dem mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatom. Tatsächlich haben wir für die Annahme unterschiedlicher Funktion der in den Kationen jener Verbindungen vorliegenden NH_2- oder NR_2-Reste nicht mehr Anhaltspunkte, als für die Annahme unterschiedlicher Funktion der Wasserstoffatome oder Alkylreste im Ammoniumion oder Tetraalkylammoniumion. Für die Salze peralkylierter Amidine war schon länger bekannt und ist auch kürzlich durch die Arbeiten von H. Lecher und F. Graf[1]) für peralkylierte Guanidoniumsalze erwiesen worden, daß die alkylierten Aminogruppen einander völlig gleichwertig sind; wir können somit dem Ammoniumkomplex $[NR_4]^+$ den Guanidoniumkomplex $[C(NR_2)_3]^+$ als gleichartiges Gebilde gegenüberstellen.

Wenn man so das Carbonation in Parallele setzt mit dem ebenso als Komplex aufgefaßten Aurinion $[C(C_6H_4O)_3]''$, oder das Guanidoniumion $[C(NH_2)_3]^+$ mit dem Ion der Salze des Pararosanilins $[C(C_6H_4NH_2)_3]^+$, so muß das gleiche auch für andere ionisierbare Triphenylmethylderivate gelten in ihrer Beziehung zu solchen Stammformen, aus denen sie durch Zwischenschaltung von Phenylresten zwischen Zentralkohlenstoffatom und peripheren Resten hervorgehen. In diesem Zusammenhang kann darauf hingewiesen werden, daß der Tritolylmethylkomplex $[C(C_6H_4CH_3)_3]^+$ als Carboniumion hinsichtlich seiner Hydrolysenbeständigkeit den Triphenylmethylkomplex erheblich übertrifft.[2]) Seine Stammform wäre der Komplex $[C(CH_3)_3]^+$, dessen Existenz als Carboniumion feststeht, da P. Walden[3]) gezeigt hat, daß tertiäre Butylhalogenide in flüssigem Schwefeldioxyd erhebliches elektrisches Leitungsvermögen zeigen. Der Unterschied im elektrolytischen Dissoziationsvermögen tertiärer und primärer Alkylhalogenide ist wie im Tritolylmethylkomplex auf die aktivierende Wirkung der drei Methylgruppen im Tertiärbutylkomplex zurückführbar. Dieser von Baeyer eingeführte

[1]) Ber. 56, 1326 (1923); Ann. Chem. 438, 154 (1924).
[2]) Mothwurf, Ber. 37, 3153 (1904); Norris, Am. 38, 627 (1907).
[3]) Ber. 35, 2029, 2031 (1902).

Begriff der aktivierenden Wirkung ist in elektrochemischer Hinsicht identisch mit dem älteren der positivierenden Wirkung, wobei man demselben ebenso wie dem reziproken Begriff der negativierenden Wirkung von Substituenten natürlich nur eine relative Bedeutung beilegen darf. So wird man in absolutem Sinne natürlich nicht davon sprechen können, daß dem Wasserstoffatom eine negativierende Wirkung zukomme, wohl aber im relativen verglichen mit einem Alkylrest, wie denn ja auch aus neueren Untersuchungen von F. Hein, F. Petzschner, K. Wagler, F. A. Seyitz[1]) hervorgeht, daß dem Methylrest ebenso, wenn auch schwächer, wie dem Wasserstoffatom die Fähigkeit innewohnt, gegenüber Alkalimetallen als Anion zu fungieren, daß aber seine Ionenbildungstendenz ganz erheblich herabgesetzt wird, wenn Wasserstoff des Methylrestes durch Alkyl ersetzt wird.

Die Elektronenformeln.

Sobald man für die Darstellung der Bindungsverhältnisse zu Elektronenformeln übergeht, wird die Fragestellung nach dem Träger der elektrischen Ladung in zusammengesetzten Ionen wesentlich modifiziert, aber doch nicht aufgehoben. Da in den Elektronenformeln normale Bindungen durch zwei Elektronen vermittelt werden, die den durch sie gebundenen Atomen gemeinsam angehören, könnte man bei ihrer Annahme den Standpunkt vertreten, daß einem bestimmten Atom überhaupt keine besondere Ladung zukomme, die Ladung des ganzen Ions nur aus der Differenz der Gesamtzahl der Elektronen und der Gesamtzahl der Kernladung oder praktischerweise besser aus der Differenz der Zahl von in die Formel eingeführten Außenelektronen und der der Kernladungszahlen nach Abzug von Innenelektronen abzuleiten sei. Bei der Darstellung durch Elektronenformeln kommt denn auch eine Unterscheidung der in einer Verbindung enthaltenen Atome notwendigerweise nur dadurch zum sichtbaren Ausdruck, daß man bei ungesättigten Verbindungen (Neutralmolekeln oder Ionen) gezwungen ist, einzelnen Atomen eine von der Edelgaskonfiguration abweichende Zahl oder Anordnung seiner

[1]) Z. f. anorg. Chem. 141, 161 (1924).

Außenelektronen zuzuweisen. Die größte Bedeutung ist wohl in den Ausführungen Kossels dem Satz beizumessen, daß die im periodischen System den Edelgasen nächststehenden Elemente die stärkste Tendenz besitzen, die Edelgaskonfiguration anzunehmen. Umgekehrt können wir schließen, daß dem in der ersten Periode den Edelgasen Helium und Neon fernstehenden Element Kohlenstoff diese Tendenz am schwächsten zukommt und hierauf wohl auch die Eigenart der Kohlenstoffbindungen zurückgeführt werden kann. Nun ist es eine in der Folge wichtig werdende Frage, ob dem von G. N. Lewis[1]) und L. Langmuir[1]) allen Elementen zugeschriebenen Bestreben, eine Elektronenhülle von acht Elektronen zu bilden, bei den Verbindungen des Kohlenstoffs eine so überragende Bedeutung beigelegt werden muß. Soll man, um ein Beispiel zu nennen, dem Kohlendioxyd nach Formel I je vier Bindungselektronen mit gesättigter Oktetthülle der Kohlenstoffatome aber bei Fallenlassen der sehr unwahrscheinlichen Annahme eines starren Elektronensystems stark deformierter Elektronenhülle der Sauerstoffatome den Vorzug geben vor Formel II, in der sich das Kohlenstoffatom nur mit vier Außenelektronen begnügen muß, die Elektronenhülle der Sauerstoffatome aber zweifellos viel weniger verzerrt wird?

I. $\ddot{O}::C::\ddot{O}$; II. $:\ddot{O}:C:\ddot{O}:$.

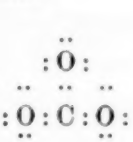
Es fehlen bisher noch alle Hilfsmittel, um diese Frage zu entscheiden, doch möchte ich angesichts des Umstandes, daß bei den Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Kohlenstoffs die Schwierigkeiten einer Formulierung im Sinne von Formel I noch beträchtlich wachsen würden und bei denen des Bors, von denen viele den Kohlenstoffverbindungen sehr ähnlich sind, eine solche Oktetthülle ja auch nicht gebildet werden kann, der Formel II den Vorzug geben, also mit dem Bestehen von Quartett- und Sextettsystemen in Carbonyl- und ähnlichen Verbindungen rechnen.

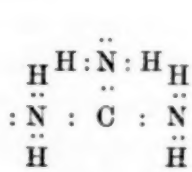
Ein Element, das, wie der Kohlenstoff, schon in seinen Neutralverbindungen so geringen Widerstand gegen Verzerrung und Ungesättigtwerden seiner Elektronenhüllen zeigt, wird auch

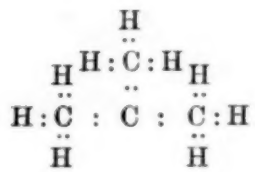
[1]) A. a. O.

dann, wenn die „Elektronensättigung“ eines ganzen Moleküls durch Übergang in ein Ion verändert wird, dem Bestreben der mit ihm verbundenen Atome mit größerer Stabilität der Elektronenhülle diese möglichst unverzerrt zu erhalten vermutlich keinen großen Widerstand entgegensetzen. Nur in diesem Sinne aus dem Umstand, daß die Anordnung und Distanz der ein bestimmtes Atom umgebenden Elektronenhülle mehr als bei den mit ihm verbundenen Atomen von der Norm abweichen muß, nicht aber aus der Zahl der in der Formel seine Hülle bildenden Elektronen wird man ableiten können, daß dieses bestimmte Atom zum Träger der elektrischen Ladung geworden ist.

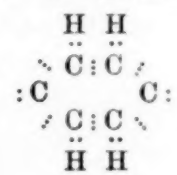
Wie nahe verwandt die in rein chemischem Sinne so verschiedenen Ionen $[CO_3]''$, $[C(NH_2)_3]^{\cdot}$ und $[C(CH_3)_3]^{\cdot}$ in ihrem Aufbau sind, erkennt man bei Benutzung folgender Elektronenformeln:







In allen Fällen der Einschaltung von Phenylresten wäre dann an die Stelle der am zentralen Kohlenstoffatom befindlichen Bindungselektronen der gleiche Rest also etwa



einzuschalten.[1])

Man sieht, daß alsdann zwischen der einfachen Bindung von Amino- und Methylgruppen und der doppelten der Sauerstoffatome, zwischen chinoider und benzoider Bindungsweise der Phenylenreste kein Unterschied mehr bestände. In allen solchen Formeln kommt den peripheren Bestandteilen des Komplexes die normale Zahl von Elektronen in normaler Anordnung zu. Die Verzerrung, in der sie sich aber doch auch

[1]) Vgl. M. L. Huggins, Am. Soc. **44**, 1607 (1922); W. O. Kermack u. R. Robinson, Soc. **121**, 427 (1922).

befinden müssen, ist nicht darstellbar. Am stärksten verzerrt wäre natürlich die Hülle des Zentralatoms, doch sind hier zweifellos große Unterschiede vorhanden, die von dem Widerstande der peripheren Bestandteile gegen solche Verzerrung abhängen. Demnach wird auch die Beständigkeit bzw. Bildungstendenz des Komplexes von der Größe solcher Verzerrungen abhängen und in den Wechselbeziehungen der Elektronenverzerrung von Zentralatom und Peripherieteilen wird man das Maß der aktivierenden Wirkung letzterer erkennen können. Sind Phenylengruppen eingeschaltet, so würden dieselben durch solche Verzerrungen der an ihnen haftenden Atome natürlich beeinflußt werden und zwar in ähnlicher Weise, wie dies in chinoiden Systemen anzunehmen ist. Das muß sich dann auch in optischer Hinsicht auswirken. Im Methylrest ist das Kohlenstoffatom durch die mit ihm verbundenen Wasserstoffatome gegen Verzerrung der Elektronenhülle stark geschützt und beim einfachen Wasserstoffatom ist eine noch geringere Verzerrung seiner Elektronen zu erwarten. Das muß in den Tritolyl- und Triphenylcarboniumsalzen einerseits optisch infolge der schwächeren Umformung der Phenylenreste, andererseits chemisch infolge der hier besonders großen Verzerrung der Elektronenhülle des Zentralatoms zum Ausdruck kommen.

Wir können aus diesen theoretischen Betrachtungen den Schluß ziehen, daß die Bedingungen, die für das Wiederaufleben der Baeyerschen Carboniumtheorie bei den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe eingangs gefordert wurden, heute als gegeben angesehen werden können und zwar einerseits aus der folgerichtig entwickelten Komplexauffassung Werners heraus, andererseits aus der Anwendung der Erforschung des Atomaufbaus. Da sich indessen in diesen Betrachtungen noch manche ungesicherte hypothetische Elemente finden, so ist es unerläßlich, weiter zu prüfen, ob solche Ableitungen wirklich berechtigt sind, ob also die einfachen Verbindungen nach ihrem chemischen Verhalten wirklich als Stammformen anzusehen sind und ob die von verschiedener Seite gegen die Komplexauffassung aller dieser Verbindungen erhobenen Einwände wirklich haltbar sind oder nicht.

Die Untersuchung, die hiernach geboten erscheint, ist eine vergleichende. Sie hat sich nicht nur auf die Farbsalze und

ihre, wie oben definierte Stammformen, die Salze der Carbonsäure und Amidine, aus denen sie durch Zwischenschaltung der Phenylengruppen hervorgehen, zu erstrecken, sondern besonders auch auf Übergangsglieder und Mischformen. Als Übergangsglieder bezeichnen wir Formen, die als periphere Teile gleichzeitig solche der Farbsalze der Triphenylmethanreihe wie solche der Stammformen enthalten, als Mischformen solche, bei denen gleichzeitig säure- und basenbildende Peripherieteile am gleichen Kohlenstoffatom haften.

Es wird zweckmäßig sein, dieser vom Standpunkte der Komplexauffassung auszuführenden Untersuchung eine kurze Erörterung vorauszuschicken, welche Verbindungen und Zustände von Verbindungen man in die Komplexauffassung organischer Verbindungen einreihen kann, da hierüber noch ziemlich verworrene Anschauungen zu herrschen scheinen.

Systematik der einfachsten organischen Komplexe und Übergangsreihen.

A. Hantzsch[1]) hat in einer Abhandlung über die Carboniumsalze der Triphenylmethanreihe, die auch er als Komplexverbindung im Sinne Werners betrachtet, es zum ersten Male offen ausgesprochen, daß in ihnen ein Kohlenstoffatom mit der Koordinationszahl „Drei“ enthalten sei. Die Annahme der

[1]) B. 54, 2627 (1921). Ich habe in meiner Abhandlung: „Über Fragen der Konstitution und Funktion der Elektrolyte“ Ann. Chem. 427, 35 (1921), in der ich die Komplexauffassung organischer Salze in viel allgemeinerem Sinne zu begründen versuchte, diese Folgerung aus derselben zwar nicht direkt ausgesprochen, habe aber, wie man aus der von mir gegebenen Begründung leicht erkennen wird, nie einen Zweifel daran gehabt, daß bei Ionen mit Kohlenstoff als Zentralatom diesem die Koordinationszahl „Drei“ zukomme. In diesem Zusammenhang möchte ich, ohne solchen Prioritätsfragen besonderen Wert beizulegen, doch darauf hinweisen, daß die genannte Abhandlung, in der eine Reihe von Gedankengängen mit den von Hantzsch entwickelten übereinstimmen, trotz späteren Erscheinens, fast 10 Monate vor Eingang der Mitteilung Hantzschs bei den Berichten bei der Redaktion der Annalen eingegangen ist. Die darin niedergelegten Ideen habe ich nachweislich bereits in den Jahren 1915 und 1916 in einer brieflichen Korrespondenz und in mündlicher Rücksprache mit Freiburger Kollegen zum Ausdruck gebracht, aber erst nach Kriegsende und Beibringung weiteren experimentellen Materials zur Publikation gegeben.

Koordinationszahl „Drei“ dürfte in diesem Falle, wie in dem analogen des ebenfalls salzartigen Triphenylmethylkaliums selbstverständlich und nicht aus der Reihe fallend sein, wenn man die Wernerschen Komplexvorstellungen auf Kohlenstoffverbindungen überhaupt überträgt, weisen doch auch andere Elemente verschiedene Koordinationszahlen auf, je nachdem, ob sie als Zentralatom von elektrisch neutralen Komplexen auftreten oder als solche von positiv oder negativ aufgeladenen Komplexionen, z. B.: SF_6, $[SO_4]''$, $[SR_3]^{\cdot}$. Nur als dem Zentralatom eines gesättigten Neutralkomplexes kommt dem Kohlenstoffatom die Koordinationszahl „Vier“ zu.

Nun findet man aber auch in zahlreicheren Fällen und zwar besonders bei den Elementen, die keine sehr ausgeprägte Elektroaffinität besitzen, im periodischen System also nicht in unmittelbarer Nähe der Edelgase stehen, daß sie in den von ihnen gebildeten Komplexen als Zentralatome die gleiche Koordinationszahl beibehalten, gleichviel, ob es sich um positiv oder negativ aufgeladene oder Neutralkomplexe handelt. Diese Fälle sind von Werner in seinen Übergangsreihen dargestellt worden. Von einfachen Fällen seien hier als Beispiele die Komplexe mit Phosphor als Zentralatom erwähnt:

$$[PH_4]^{\cdot},\ [PO(R)_3],\ \left[P\begin{matrix}O_2\\H_2\end{matrix}\right]',\ \left[P\begin{matrix}O_3\\H\end{matrix}\right]'',\ [PO_4]'''.$$

Wenn man von diesem Beispiel zu den Kohlenstoffverbindungen übergeht, so zeigt sich, daß hier ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen, nur mit dem Unterschiede, daß entsprechend der elektropositiveren Natur des Kohlenstoffs innerhalb des Bereiches seines Bindungsvermögens für Wasserstoff ein dem Phosphoniumkomplex entsprechender Kohlenstoffkomplex nicht entstehen kann. Stärker positivierende Radikale wie NH_2 und sogar schon CH_3 sind dazu aber befähigt, ebenso wie auch an die Stelle der peripheren Sauerstoffatome Radikale wie CN oder NO_2 treten können, um negativ aufgeladene Komplexionen zu bilden. So wie sich aus $[PH_4]^{\cdot}$ und $[PO_4]'''$ mit ihren Mischformen Übergangsreihen bilden lassen, kann man sie auch aus $[C(NH_2)_3]^{\cdot}$ und $[CO_3]''$ ableiten, nämlich:

$$[C(NH_2)_3]^{\cdot},\ \left[C\begin{matrix}(NH_2)_2\\O\end{matrix}\right],\ \left[C\begin{matrix}(NH_2)\\O_2\end{matrix}\right]',\ [CO_3]''.$$

Das neutrale Glied dieser Übergangsreihe wird man mit demselben Recht als Komplex ansprechen dürfen, wie die als Ionen vorliegenden Endglieder der Reihe. Ähnliche Übergangsreihen von Komplexen wird man bilden können, wenn man einen peripheren Teil durch elektrochemisch indifferentere Teile ersetzt, wie Wasserstoff oder Alkyl, nämlich die Ionen der Amidine und Carbonsäuren mit dem neutralen Zwischenglied der Säureamide.

Nun sind die neutralen Zwischenglieder Harnstoff und Carbonsäureamid doch nicht unter allen Bedingungen zur Ionenbildung unbefähigt, sie können vielmehr sowohl Anionen wie Kationen bilden. Im letzteren Falle, bei der in wäßriger Lösung allerdings nicht erfolgenden Bildung einer ionisierbaren Metallverbindung, muß von einer Aminogruppe ein Wasserstoffatom abgelöst werden unter Übergang derselben in die ein Oxoatom vertretende Iminogruppe, während bei der Kationbildung ein Wasserstoffatom sich an ein Oxo-Sauerstoffatom anlagert unter Überführung dieses in die der Aminogruppe funktionell analoge Hydroxylgruppe. Iminogruppe und Oxo-Sauerstoffatom, Amino- und Hydroxylgruppe können sich also gegenseitig vertreten, ebenso wie Ammin- und Aquorest in anorganischen Komplexen und ebenso sind die Übergänge wasserstoffreicherer in wasserstoffärmere Komplexe und umgekehrt unter gleichzeitigem Verlust oder Aufnahme einer Ladungseinheit grundsätzlich gleichzusetzen etwa dem Übergang eines anorganischen Aquo- in einen Hydroxoklomplex, eines Hydroxo- in einen Oxokomplex und umgekehrt.

Wenn man von den Mischformen übergeht zu reinen Oxo- oder Aminokomplexen, so sieht man, daß hier nur ein Übergang durch Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe zu den ihnen entsprechenden Neutralformen der undissoziierten Carbonsäuren und der freien Amidine leicht erfolgt, die also ebenfalls Komplexe der Koordinationszahl „Drei“ darstellen. Viel größeren Widerstand setzen sie der über diese hinausführenden Wasserstoffaufnahme oder -abgabe entgegen, die aus einer Carbonsäure ein komplexes Kation, aus einem Amidin ein komplexes Anion entstehen lassen würde. Während jener Vorgang nur hypothetisch ist und vielleicht in der erheblichen Leitfähigkeit einer Eisessig–Schwefelsäurelösung in Erscheinung

tritt, scheint sich diese durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms von Amidinen durch Metall realisieren zu lassen.

Gehen wir von den einfachen Stammformen zu den ihnen entsprechenden Formen der Triphenylmethanreihe über, so erkennt man leicht, daß vollkommen analoge Verhältnisse obwalten. Es zeigt sich aber, daß hier entsprechend der Abschwächung der einseitigen Ionenbildungstendenz der Stammformen ein Übergang von Anion zum Kation im Sinne Wernerscher Übergangsreihen realisierbar wird.

Als Beispiel betrachten wir die Übergangsreihe der vom Aurin ableitbaren Salze bzw. Ionen.

$$[C(C_6H_4OH)_3]^{\cdot}, \quad \left[C\begin{matrix}(C_6H_4OH)_2\\(C_6H_4O)\end{matrix}\right], \quad \left[C\begin{matrix}(C_6H_4OH)\\(C_6H_4O)_2\end{matrix}\right]', \quad [C(C_6H_4O)_3]''.$$

Komplex-, Oszillations- und Konjunktionsformeln.

Soweit die als Stammformen bezeichneten Verbindungen in Frage kommen, hat sich außer Verfasser besonders A. Hantzsch[1]) für die komplexmäßige Auffassung der Salze von Carbonsäuren eingesetzt. Von anderer Seite ist bisher hierzu noch nicht Stellung genommen worden, dagegen haben sich H. Lecher und F. Graf[2]) gegen die Komplexauffassung der Guanidoniumsalze zugunsten einer Konjunktionsformel ausgesprochen. Die von A. Hantzsch schärfer präzisierte Komplexauffassung der Triphenyl- und analogen Carboniumsalze gleichen Verhaltens scheint jetzt allgemein anerkannt zu sein. Die verallgemeinerte Streitfrage, ob die Komplex- oder Valenzauffassung (im speziellen Falle chinoide Auffassung) ein besseres Bild für die organischen Salze abgebe, ist dagegen noch immer offen. Sie ist seit den Untersuchungen Baeyers ganz überwiegend mit Bezugnahme auf die basischen Farbsalze der Triphenylmethanreihe erörtert worden.

Baeyer hat zwar selber seine Carboniumauffassung nicht als Komplexauffassung bezeichnet, trotzdem ist in seiner Carboniumformel im Gegensatz zur alten Rosenstiehlschen Formel, die die Fuchsinfarbstoffe als Ester darstellte, der Komplexgedanke implicite schon enthalten, wie denn auch die

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Chem. 438, 157 (1924).

Einreihung in die Oniumverbindungen ausdrückt, daß für die Carboniumverbindungen ein ähnliches Konstitutionsproblem vorliegt, wie für die Ammoniumverbindungen. Der Fortschritt, der durch den zuerst von Fierz und Köchlin[1]) ausgesprochenen Vorschlag, den Zickzackstrich Baeyers durch das Wernersche Symbol der Einschließung in Klammern zu ersetzen, erzielt wird, ist daher für die Komplexauffassung derselben nicht sehr wesentlich. Wenn diese Autoren es als einen Vorzug der Komplexdarstellung hinstellen, daß über den inneren Aufbau des Komplexes nichts ausgesagt werde, so stimmen sie in dieser Unbestimmtheit ja allerdings mit der älteren Komplexdefinition Werners überein, die aber wohl heute keinen Anhänger Wernerscher Ideen hindern wird, sich z. B. über die Konstitution des Ammoniumkomplexes ganz bestimmte Vorstellungen zu machen.

Für die Grundgedanken der Baeyerschen Komplexauffassung der basischen Triphenylmethanfarbstoffe im Sinne funktioneller Gleichwertigkeit der peripheren Reste haben sich außer Verfasser noch H. Kauffmann[2]), W. Dilthey[3]) und K. Brand[4]) ausgesprochen. H. Kauffmann, der die ursprüngliche Annahme Baeyers im Sinne seiner Theorie der Valenzzersplitterung modifizierte, zeigte in Gemeinschaft mit F. Kieser[5]), daß durch die weitere Einführung von Methoxylgruppen in die Trianisylcarboniumsalze Baeyers sich ein kontinuierlicher Übergang der Eigenschaften farbiger, salzartiger, von den methoxylsubstituierten Triphenylcarboniumsalzen zu den Fuchsinfarbstoffen erzielen läßt, da seine Hexamethoxytriphenylcarboniumsalze denletzteren hinsichtlich der Hydrolysenbeständigkeit schon sehr nahe stehen. K. Brand konnte zeigen, daß durch den Ersatz von Methoxyl durch Methylmercaptogruppen auch in optischer Hinsicht ein völliger Anschluß an die Fuchsinfarbstoffe erzielt wird, ohne daß zwischen Methoxy- und Mercaptoverbindungen im chemischen Verhalten wesentliche Unterschiede bestehen.

---

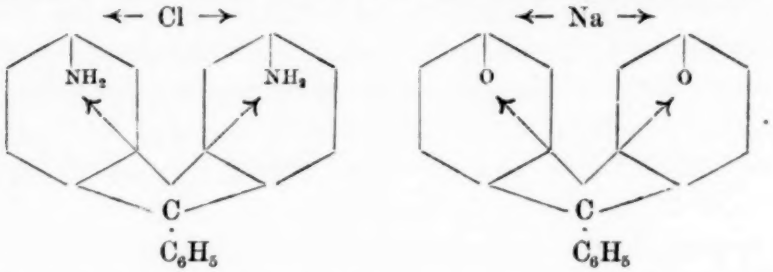
[1]) Helv. chim. Acta **1**, 211 (1918).

[2]) „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution." Stuttgart (1920).

[3]) Ber. **53**, 261 (1920); dies. Journ. [2] **109**, 273 (1925).

[4]) Dies. Journ. [2] **109**, 1 (1925). [5]) Ber. **45**, 781, 2333 (1912).

Die Bedenken, die sich für A. v. Baeyer gleichzeitig gegen die reine Komplex- bzw. Carboniumformulierung, wie gegen die reine Valenzformel ergaben, führten ihn nach Aufgabe der ersteren zur Aufstellung seiner Oszillationsformeln, die zwar wieder Wesensverschiedenheit chinoider und benzoider Gruppen einführt, aber durch dauerndes Wechseln der Funktion innerhalb der beiden oder der drei Gruppen gleicher Atomverkettung (Oszillation) die funktionelle Differenzierung aufzuheben sucht.



Da bei der hier wieder angenommenen Lokalisierung der elektrischen Ladungen in den Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen in das Anion der Aurinsalze zwei elektrische Pole eingeführt werden müßten, wäre hierdurch jedoch eine bei den allein dargestellten Formeln von Benzaurinnatrium und Döbners Violett noch nicht hervortretende Schwierigkeit vorhanden, wenn man die Analogie zwischen den entsprechenden Salzen von Aurin und Pararosanilin zum Ausdruck bringen will.

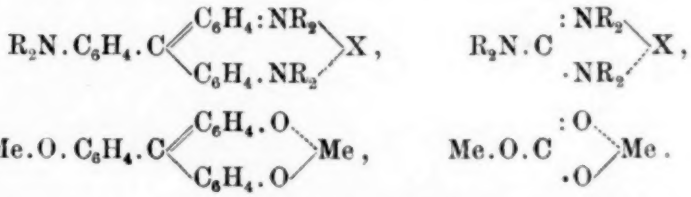
Soweit Gründe, die sich aus den optischen Befunden ableiten, bei Aufstellung der Oszillationsformel maßgebend waren, teilen sie, wie von Brand[1]) gezeigt wurde, das Schicksal anderer Modifikationen der Valenzformel, insbesondere der Hantzschschen Koordinationsformel, daß nämlich ihre Annahme zu einer entsprechenden Formulierung der mit dem peralkylierten Aminoderivaten optisch übereinstimmenden Methylmercapto- und damit auch der Methoxyderivate der Triphenylcarboniumsalze führen müßte, für deren Auffassung als Carboniumsalze Baeyer stichhaltige Gründe gegeben hat.

Hantzsch[2]) schreibt aus optischen, übrigens hinsichtlich ihrer Stichhaltigkeit von Brand bestrittenen Gründen den beiden Aminogruppen seiner Fuchsinformel verschiedene Funk-

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. 52, 514 (1919).

tion zu. Die eine durch Konjunktion mit der Iminogruppe des chinoiden Restes verbundene soll danach an der Salzbildung teilnehmen, die andere nicht. Für die Salze des Aurins ist dann natürlich, wie auch von Hantzsch angedeutet wird, Konjunktion zwischen nur einer salzbildenden phenolischen Hydroxylgruppe und dem Chinonsauerstoff anzunehmen.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß eine solche Konjunktionsannahme auch für die Stammformen, nämlich die Salze des Guanidins und der Kohlensäure sowie für Übergangsglieder und Mischformen gemacht werden kann, und H. Lecher und F. Graf[1]) haben sich kürzlich für eine entsprechende Auffassung der Guanidoniumsalze ausgesprochen, während Hantzsch allerdings für die Salze der Carbonsäuren und damit wohl auch der Kohlensäure der Komplexauffassung den Vorzug gibt. Die Konjunktionsformeln sind in der Hantzschschen Schreibweise:



Wenn man von der formellen Mißverständlichkeit solcher Formeln absieht, daß nämlich punktierte Striche üblicherweise Nebenvalenzbindungen ausdrücken, und solche zwischen einem Ion und seinem entgegengesetzt geladenen Partner nicht wohl denkbar sind, so dürften wohl auch in sachlicher Hinsicht erhebliche Einwände berechtigt sein. Man käme z. B. für das Carbonat eines zweiwertigen Metalls zu der eigentümtümlichen Folgerung, daß in einem solchen, etwa dem Calciumcarbonat

(die dicken Striche bedeuten die normale, nicht konjugierte Bindung) die drei Sauerstoffatome in dreifach verschiedener

[1]) A. a. O. Nach diesen Autoren kann die Konjunktion der Guanidoniumsalze durch eine Elektronenformel ausgedeutet werden, in der je zwei Stickstoffatome durch Vermittlung von drei dem Kohlenstoffatom gleichzeitig angehörenden Elektronen an dieses gebunden werden, während das dritte in normaler Weise durch zwei gebunden wird.

Funktion sowohl an das Kohlenstoff-, wie an das Calciumatom gebunden sind, eine Folgerung, die jedenfalls mit dem oben erwähnten, dem Krystallaufbau betreffenden Befunde Braggs in Widerspruch stände.

Auch die Konjunktionsformel der Salze des Guanidins scheint kein guter Ausdruck für diese nur als einsäurige Salze vorkommenden Verbindungen zu sein, denn da man der Salzbildung des konjugierten Amino-Iminosystems wohl nicht eine negativierende Wirkung auf den Rest des Moleküls zuschreiben kann, fehlt die Erklärung, warum das Salzbildungsvermögen der dritten nach der Formel normalen Aminogruppe erloschen ist.[1])

Ableitung von Komplexformeln aus den Eigenschaften der Salze.

Von den Schlüssen, die man für die feinere Konstitutionsermittlung von Verbindungen bekannter Atomverkettung aus dem analogen oder abweichenden Verhalten im Vergleich mit solchen ziehen kann, deren Konstitution als feststehend angesehen wird, dürften die sich auf den Vergleich des rein chemischen Verhaltens stützenden im allgemeinen schwerer wiegen, als die sich auf den Vergleich optischer Eigenschaften stützenden. Wenn deshalb aus der wirklichen oder nach Brand nur scheinbaren optischen Unterschiedlichkeit einfacher Triphenylcarboniumsalze von den echten Farbsalzen der Triphenylmethanreihe oder derjenigen dieser von den ihnen entsprechenden aminosubstituierten Triphenylmethylradikalen (Wieland, Popper und Seefried[2]) Schlüsse auf Unterschiedlichkeit in der Konstitution dieser Verbindungen gezogen worden sind, so

[1]) Wie sehr das der Fall ist, wird besonders deutlich am Verhalten von mono-Guanidoniumsalzen zweibasischer Säuren. So ist das saure oxalsaure Salz mit Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator scharf titrierbar und gibt mit Ammoniak neutralisiert ein krystallisierbares Ammonium-Guanidonium-oxalat, dessen Eigenschaften völlig denen des Kalium-Ammonium-oxalats entsprechen. Das saure Salz ist als schwer lösliche Verbindung leicht erhältlich und fällt aus, wenn man die gesättigte Lösung eines leicht löslichen Guanidoniumsalzes mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Es krystallisiert in derben Prismen, das Ammoniumdoppelsalz in Nadeln.

[2]) Ber. 55, 1822 (1922).

scheinen uns solche Unterschiede besonders, sofern sie zwischen nicht völlig vergleichbaren Verbindungen bestehen, nicht ein solches Gewicht zu haben, wie die rein chemischen Unterschiede zwischen den als chinoiden Imoniumsalzen angesprochenen Fuchsinfarbstoffen und den Verbindungen, die zweifellos als Imoniumsalze aufzufassen sind.

Schon Baeyer[1]) hat darauf hingewiesen, daß Chinonimine nach den Feststellungen Willstätters nur schwach basischen Charakter haben im Gegensatz zu den sehr stark basischen aminosubstituierten Fuchsoniminen. Die aus ihnen hervorgehenden echten Farbbasen sind nach den Feststellungen von Hantzsch und Osswald[2]) in ihrer Basizität den Alkalihydroxyden vergleichbar und sie entsprechen auch in dieser Beziehung vollkommen ihrer Stammform, den Amidinen und dem Guanidin sowie Mischformen wie Auramin, von denen gleiches gilt.

Im engen Zusammenhang mit der Basizität von Aminoverbindungen steht die Beständigkeit ihrer Nitrite. Für Amidine und Guanidin ist charakteristisch die von Lossen[3]) entdeckte ungewöhnlich große Beständigkeit ihrer Nitrite. Es läßt sich zeigen, daß auch die ihnen vergleichbaren Verbindungen beständige Nitrite geben. Durch doppelte Umsetzung von Lösungen leicht löslicher Salze des Pararosanilins oder Auramins, wie der essigsauren Salze des Pararosanilins oder Auramins wurden so Nitrite erhalten, deren Lösung ebenso wie die des Guanidoniumnitrits langdauerndes Kochen verträgt, ohne daß sie sich irgendwie anders verhalten als ihre Salze mit anderen Säuren. Stärker basische Amine wie auch Ammoniak selber kann man zwar auch in krystallisierbare Nitrite überführen. Siedebeständigkeit dürfte aber sonst bei keinem reinen Ammoniumnitrit zu beobachten sein und ist bei einem Imoniumnitrit wohl erst recht nicht zu erwarten.

Eine Parallele zu dem Vergleich der Basizitäten von Chinoniminen und aminosubstituierten Fuchsoniminen ergibt der Vergleich der Acidität von Oxyfuchsonen und einfachen Phenolen. Aurin und Benzaurin sind wesentlich stärkere

[1]) Ber. **38**, 578 (1905).
[2]) Ber. **33**, 278, 752 (1900).
[3]) Ann. Chem. **265**, 166, 170 (1891).

Säuren als einfache Phenole, da sie sich ebenso wie die auch hierher gehörenden Phthaleine schon in einer Lösung von kohlensaurem, in der Hitze sogar essigsaurem Natrium mit der Farbe ihrer Alkaliverbindungen lösen, demnach aus kohlensauren und sogar essigsauren Salzen die Säure austreiben. Auch gibt das Aurin ein recht beständiges, gut krystallisierendes Ammoniumsalz.

Weniger deutlich als auf die Unterschiede in der Basizität, die Baeyer als Stütze seiner Carboniumtheorie anführte, ist bisher auf einen Unterschied eingegangen worden, der beim Vergleich der Salze von aminosubstituierten Fuchsoniminen und ihren Stammformen mit den Salzen von Chinoniminen wie auch allen sonstigen Ketiminen auffällt. Eine charakteristische Eigenschaft der Salze der Chinonimine ebenso wie aller anderen gewöhnlichen Imine ist die, daß sie meist schon beim Eintragen in kaltes Wasser in Chinon bzw. Keton und Ammoniumsalz zerfallen. Wäßrige Lösungen der Fuchsinsalze können stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden und das gleiche gilt für die Salze der Stammformen, nämlich der Amidine und des Guanidins. Auch die Mischform, das Auraminsalz, ist in völlig neutraler Lösung noch nach einstündigem Sieden größtenteils unzersetzt. Der große Unterschied im chemischen Verhalten zeigt sicher einen konstitutionellen Unterschied an, der jedenfalls nicht in einer Valenzformel, wohl aber in einer bestimmten Komplexformel ausgedrückt werden kann. Aber auch im Lichte der Komplexauffassung werden sich solche Unterschiede nicht deuten lassen, wenn man nach Dilthey[1]) die elektrische Ladung dem ganzen Komplex zuschreibt und ebenso bringt uns die Vorstellung der Valenzzersplitterung H. Kauffmanns[2]) für die in einem Ion vorliegenden Verhältnisse nicht viel weiter. Sie werden aber leicht verständlich, wenn man sich vorstellt, daß die elektrische Ladung, d. h. also in einem Kation der Ausfall eines Elektrons mindestens vorwiegend in einem bestimmten Atom zur Auswirkung kommt. Die Baeyersche Carboniumvorstellung für Fuchsinsalze überträgt bereits die Tatsache, daß positivierende Reste das

---

[1]) Ber. **53**, 263 (1920).
[2]) Ber. **52**, 1422 (1919).

Zentralatom aktivieren auf die Aminogruppen des Komplexes und wir werden diese Vorstellung unbedenklich auf die Stammformen übertragen können. Hierdurch würde, wie besonders deutlich am Guanidoniumkomplex erkennbar wird, das selbständige Salzbildungsvermögen der peripheren Aminogruppen herabgesetzt werden, geradeso wie in Metallammoniaken die Tendenz zur Bildung von selbständigen Ammoniumkomplexen verringert ist. Wird aber das zentrale Kohlenstoffatom nicht durch das Zusammenwirken mehrerer Aminogruppen hinreichend aktiviert, so gewinnt die Tendenz der stickstoffhaltigen Gruppen zur Bildung des Stickstoffkomplexes die Oberhand. Eine einfache Iminoverbindung wird dann bei der Salzbildung zunächst in den koordinativ ungesättigten Imoniumkomplex $\left[N\overset{H_2}{C:R_2}\right]^{\cdot}$ übergehen, der als stark ungesättigter Komplex in wäßriger Lösung sein Sättigungsbestreben durch Anlagerung von Wasser befriedigt.

Es müssen dann offenbar ganz verschiedene Verhältnisse eintreten, je nachdem, ob es sich um die Iminogruppe eines einfachen Ketimins oder Aldimins handelt oder um eine solche eines chinoiden Restes wie im Fuchsonimin. Der im ersten Falle entstehende Komplex I zerfällt leicht in den Ammoniumkomplex und Keton bzw. Aldehyd, der im zweiten Falle entstehende Komplex II ist in der Stickstoff–Kohlenstoffbindung beständig, und zerfällt nur hydrolytisch an der Stickstoff-Wasserstoffbindung:

I. $\left[N\overset{H_3}{COH:R_2}\right]^{\cdot}$ II. $\left[N\overset{H_3}{C_6H_4.COH:R_2}\right]^{\cdot}$.

Im Gegensatz zu dem leichten Zerfall dieser Komplexe zeigen die Komplexe, die sich von Amidinen und Guanidin, Amino- und Diaminofuchsonimin ableiten, keine oder jedenfalls sehr geringe Neigung zu zerfallen oder Wasser anzulagern und erweisen damit die Abwesenheit einer koordinativ ungesättigten Imoniumgruppe, dagegen das Bestehen eines koordinativ gesättigten, nämlich des Carboniumkomplexes.

Es bestehen aber auch da Unterschiede, die jetzt leicht verständlich werden. Durch Erwärmen oder unter dem Einfluß des Lichtes wird die Elektronenbeweglichkeit erhöht und es kann daher vorübergehend durch Hinüberschwingen eines Elek-

trons vom Stickstoff zum Kohlenstoff der Carboniumzustand in den Imoniumzustand übergeführt werden. So finden wir denn auch, daß sowohl durch Erhitzen wie durch Bestrahlung[1]) wäßrige Lösungen des Malachitgrüns[2]) und besonders leicht des Doebnerschen Violetts[3]) teilweise hydrolytisch zersetzt werden unter Bildung der Carbinolbase. Daß das auch nach der Baeyerschen Potenzenregel als wesentlich beständiger zu erwartende Krystallviolett oder Parafuchsin bei solcher Behandlung viel weniger beeinflußt werden, steht mit obiger Deutung im Einklange. Die Beständigkeit entspricht der Bildungstendenz des farbigen Komplexes, die bei den dreifach aminosubstituierten Triphenylmethylverbindungen weitaus die der nur zweifach substituierten übertrifft. So wird die Carbinolbase des Pararosanilins und Krystallvioletts in alkoholischer Lösung durch eingeleitetes Kohlendioxyd alsbald in das Farbsalz übergeführt, die des Malachitgrüns und Doebnerschen Violetts nicht.

Im Lichte der durch die Elektronenformeln angedeuteten Auffassung würden sich die Verhältnisse so darstellen lassen, daß in den Triaminoderivaten der höchste Grad von Symmetrie im Sinne einer gleichmäßigen Verzerrung der Elektronenhülle des Zentralkohlenstoffatoms nach den drei Seiten eines gleichseitigen Dreiecks erreicht ist, die durch Wechselwirkung mit ihr bedingte Art der Verzerrung der Elektronenhüllen der Stickstoffatome aber von derjenigen in einer Oniumverbindung am meisten abweicht. Beim Monoaminoderivat findet eine solche Wechselwirkung im wesentlichen einseitig zwischen Zentralkohlenstoff und dem einen Stickstoffatom statt, wodurch jenes dem Zustande eines gewöhnlichen ungesättigten Atoms angenähert, dieses aber, in der Form seiner Elektronenhülle den Verhältnissen in einem Chinoniminsalz vergleichbar, mehr den Charakter eines Oniumsalzes annimmt. Bei den zwischen ihnen stehenden Diaminoderivaten ist noch eine Symmetrie des Komplexes nach zwei Richtungen zu erwarten, diese kann aber durch Elektronenverschiebung infolge äußerer Einflüsse (Wärme, Licht) wenigstens vorübergehend aufgehoben und der

[1]) K. Gebhard, dies. Journ. [2] **84**, 584 (1911).
[2]) J. Piccard, zitiert nach Ber. **52**, 510 (1919).
[3]) Döbner, Ann. Chem. **217**, 245 (1883).

Zustand des Komplexes dem des Monoaminoderivates genähert werden. Bei den Stammformen der Amidine sind ähnliche Verhältnisse natürlich auch zu erwarten, sie kommen aber wegen der viel größeren Festigkeit des Komplexes nicht so deutlich zum Ausdruck wie hier.

Sind die hier versuchten Betrachtungsweisen frei von Fehlschlüssen, so müssen sich auch in optischer Hinsicht Folgerungen daraus ergeben, aus denen sich ihre Berechtigung ableiten ließe. Das ist nun in der Tat der Fall. Wenn man die Salze des Fuchsonimins ganz oder teilweise als solche eines Immoniumkomplexes auffaßt, diejenigen aber, die sich von Mono- und Diaminofuchsonimin ableiten, als Carboniumverbindungen, so könnte man die Gründe, die Hantzsch[1]) veranlassen, die Komplexauffassung der Fuchsinfarbstoffe abzulehnen, geradezu also eine Stütze derselben betrachten.[2]) Nach Hantzsch ist nämlich die optische Verschiedenheit der Salze des einfachen Fuchsonimins von ihren einander optisch sehr ähnlichen Mono- und Diaminoderivaten mit der Komplexauffassung nicht verträglich, während sie jetzt als Folgerung derselben erscheint.

Über die gegenseitigen Beziehungen von Aminofuchsoniminen, Farbsalzen und echten Farbbasen, Carbonium- und Pseudosalzen, Carbinol- und anderen Pseudobasen.

Die Beziehungen der von den Fuchsinfarbstoffen ableitbaren Basen zueinander scheinen heute nach der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes besonders dank den Arbeiten von Hantzsch und Baeyer im wesentlichen geklärt zu sein. Wir haben zu unterscheiden zwischen der ätherlöslichen chinoiden Iminbase (Homolkas Base), die, nur aus den nicht peralkylierten Farbstoffen gewinnbar, sich in ihrer gelbbraunen Farbe

---

[1]) Ber. **52**, 529 (1919).

[2]) Das gleiche dürfte auch für die Beweisführung Hantzschs gegen die Komplexauffassung anderer organischer Verbindungen gelten, bei denen die Komplexannahme besonders nahe liegt. So erklärt sich der optische Unterschied zwischen den farblosen Salzen des Nitromethans und den gelben des Di- und Trinitromethans leicht dadurch, daß verschiedenartige Komplexe vorliegen; vgl. Ber. **52**, 493 (1919); **55**, 2043 (1922):

$$\left[N\begin{matrix}CH_2\\O_2\end{matrix}\right]', \qquad \left[C\begin{matrix}H\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]', \qquad \left[C(NO_2)_3\right]'.$$

vom Farbsalz optisch wesentlich unterscheidet. Die Iminbase reagiert mit Wasser, das sie ihrer ätherischen Lösung entzieht, sofort, indem sie in eine nicht isolierbare und in wäßriger Lösung unbeständige echte Farbbase übergeht, die in ihrer Farbe und ihrer starken alkaliähnlichen Dissoziation als wahres Analogon der Farbsalze erscheint und daher von Hantzsch entsprechend seiner für diese geltenden Auffassung als Ammoniumbase (wohl besser Imoniumbase) bezeichnet wird. Ob diese, wie Hantzsch annimmt, sich zur Carbinolbase isomerisiert, oder ob nach der Baeyerschen Auffassung die Iminbase direkt Wasser anlagert, gilt als noch nicht entschieden.

Hantzsch und Osswald[1]), die zuerst die Existenz echter Farbbasen der Fuchsinfarbstoffe nachwiesen, bezeichnen es als auffallend, daß dieselben sich nicht leichter anhydrisieren, indessen erscheint jetzt gerade diese Eigenschaft bei der Ableitung aus ihrer Stammform, der Guanidoniumbase, als durchaus wahrscheinlich. Das in Äther sehr leicht lösliche Guanidin läßt sich nämlich auch aus seiner konzentriertesten wäßrigen Lösung erst nach Zusatz von Alkalihydroxyd ausäthern. Das ist ein Verhalten, aus dem der sehr starke Widerstand gegen den Übergang aus der salzartigen, ionisierten Form in die elektrisch neutrale freie Form hervorgeht.

Nach Hantzsch und Osswald ist die Carbinolbase oder Pseudobase die stabile Form zweier Isomeren, indem sich die in der echten Farbbase als Ion vorliegende Hydroxylgruppe an das zentrale Kohlenstoffatom in nicht mehr dissoziierender Weise anlagert. Diese Ansicht ist nun nicht ganz richtig, es besteht vielmehr zwischen echter Farbbase und Pseudobase ein Gleichgewichtszustand. Wenn die genannten Autoren dies nicht erkannt haben, so liegt es jedenfalls daran, daß sie ihre Untersuchungen in wäßriger Lösung durchführten. Eine wäßrige Lösung der echten Farbbase entfärbt sich zwar langsam, aber schließlich doch annähernd vollständig, indem sich gleichzeitig hiermit die in Wasser praktisch unlösliche Carbinolbase ausscheidet. Durch das Ausscheiden der einen Komponente wird aber der Gleichgewichtszustand aufgehoben. Führt man den Versuch in einem Lösungsmittel durch, in dem die Carbinol-

[1]) Ber. 33, 278 (1900).

base gelöst bleibt, so tritt eine vollständige Entfärbung nicht ein.

E. Fischer[1]) will im Hantzschschen Laboratorium gefunden haben, daß die Iminbase aus Fuchsin oder Neufuchsin sich in einer Reihe organischer Lösungsmittel wie Chloroform, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol und Benzylcyanid mit der Farbe einer Fuchsinlösung auflöst und spricht von der solchen Solvaten zukommenden Solvatochromie. Die Nachprüfung dieser Angabe zeigte, daß hiervon keine Rede sein kann. Alle diese Lösungsmittel lösen für sich mit der gleichen gelbbraunen Farbe, die auch die Ätherlösung besitzt. Wohl aber läßt sich bestätigen, daß diese Lösungen schon bei geringem Feuchtigkeitsgehalt die Farbe der echten Farbbase erkennen lassen, die aber beim Schütteln mit ein wenig festem Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat sofort in die gelbbraune der Iminbase übergeht. Bemerkenswerterweise sind alle von Fischer angegebenen Lösungsmittel solche, in denen auch das Farbsalz Fuchsin sich in meist nicht unerheblicher Menge löst. In allen Lösungen ist, wie auch in einer Lösung über Kaliumhydroxyd destilliertem und sicher säurefreien Alkohols, zweifellos die echte Farbbase enthalten. Was aber unseres Erachtens bei diesen Versuchen das Wesentliche ist, das ist die Tatsache, daß solche Lösungen im Gegensatz zu der wäßrigen nicht entfärbt werden. Wenn also eine Isomerisierung zur Carbinolbase stattfindet, so muß im Endzustand eine ebensolche Umwandlung der Carbinolbase in die echte Base stattfinden.

Es ist demnach vorauszusehen, daß das Gleichgewicht sich auch im umgekehrten Sinne einstellen wird, wenn man von der farblosen Carbinolbase ausgeht. Wenn man die farblose Lösung der Carbinolbase des Parafuchsins oder Krystallvioletts in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, Pyridin, Nitrobenzol gelöst in einem eingeschmolzenen Rohr, also sicher bei Ausschluß von Kohlensäure und anderen Säuren, aufhebt, so beobachtet man, daß sie im Verlauf mehrerer Tage zunehmend die Farbe des entsprechenden Farbsalzes annimmt. Höhere Temperatur wirkt beschleunigend und ganz besonders

---

[1]) Sitzungsberichte der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Leipzig 1922; Z. f. angew. Chem. 35, 578 (1922).

Bestrahlung, so daß man im direkten Sonnenlichte schon nach Bruchteilen einer Minute am Auftreten bzw. der Verstärkung der Farbe die Umwandlung deutlich erkennen kann. Für die Lösung von Pararosanilin in Aceton wurde das Gleichgewicht bestimmt. Es tritt ein, wenn 7% der Carbinolbase in die echte Farbbase umgewandelt sind.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt. Reines, zweimal umkrystallisiertes Pararosanilin wurde in der tausendfachen Menge Aceton gelöst und die Lösung mit Calciumhydroxyd geschüttelt, bis sie farblos geworden war. Die Lösung enthielt zweifellos nur die Carbinolbase, da sie auch auf Wasserzusatz farblos blieb, ebenso war die in käuflichem Aceton immer, wenn auch nur spurenweise enthaltene Säure, neutralisiert. Die Lösung wurde jetzt nach Abfiltrieren vom Calciumhydroxyd in zwei Flaschen mit eingeschliffenen Stopfen verteilt, von denen die eine im Dunkeln aufgehoben, die andere dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Bei dieser trat die Färbung sehr schnell ein und übertraf bald bei weitem die der unbelichteten Lösung, die sich aber ebenfalls nach einer Stunde nicht unerheblich tingiert hatte. Nach 24 Stunden wurde der Gehalt an echter Farbbase bestimmt durch colorimetrischen Vergleich mit einer gleichen, aber um das Zehnfache verdünnten Lösung, der eine zur Salzbildung hinreichende Menge Eisessig hinzugefügt war. Bei der belichteten Lösung war das Maximum der Färbung bereits eingetreten, da sich diese auch nach weiterer Belichtung während der beiden folgenden Tage nicht verstärkte. Der Gehalt der unbelichteten Lösung an echter Farbbase war nach einem Tage auf 6% gestiegen und erreichte am folgenden Tage den der belichteten, um dann ebenfalls konstant zu bleiben.

Für die Deutung des Vorgangs dürfte es wichtig sein, daß für ihn die Natur des Lösungsmittels sehr wesentlich ist. Es wurde gefunden, daß Säureamide ganz besonders wirksam sind und zwar von den hierauf untersuchten besonders Formamid und Acetamid, schwächer Harnstoff und Acetanilid. Zu reinem Formamid und Acetamid wurden einige Tropfen Natronlauge zugegeben, so daß Phenolphthalein gerötet wurde, dann eine farblose Lösung der Carbinolbase in Aceton zugefügt. Bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade tritt intensive

Färbung auf, die auch nicht durch die Anwesenheit von Wasser oder wäßriger Ammoniaklösung in nicht zu großem Überschuß verhindert wird. Auch Zusatz von Natriumcarbonat beeinträchtigt die Haltbarkeit der farbigen Lösung lange nicht so sehr wie bei Abwesenheit des Säureamids.

Dieses Verhalten der Säureamide gegenüber Carbinolbasen ist besonders bemerkenswert, da E. Knecht[1]) gezeigt hat, daß die animalische Faser nur den farbigen organischen Rest beim Färbevorgang aufnimmt, das mit ihr verbundene Säureion aber nicht mit auf die Faser zieht, sondern vollständig in der erschöpften Färbeflotte zurückbleibt. Da die animalische Faser als Proteinstoff aus komplizierten Säureamiden besteht, wird es jetzt verständlich, warum sie auch aus einer farblosen Lösung der Carbinolbase mit der Farbe der Farbsalze ausgefärbt wird. Knecht erklärt das damit, daß die Proteine Säureeigenschaft besitzen und Farbsalze (Lacke) bilden. Nun ist die animalische Faser auch bei Anwesenheit ziemlich großer Mengen von Ammoniak oder Natriumcarbonat und kräftig alkalischer Reaktion färbbar, also unter Bedingungen, bei denen weder einfache Fettsäuren noch Aminosäuren unter Farbsalzbildung reagieren. Die Deutung Knechts scheint daher insofern unzureichend zu sein, als sie immer noch die Farbstoffbildung unerklärt läßt, und man wird wohl auf Grund des oben beschriebenen Modellversuches in dem Vorhandensein von Säureamidbindungen in den Proteinen die primäre Ursache des Aufziehens von Farbstoffen unmittelbar aus ihrer Carbinolform zu suchen haben, wenn es natürlich auch möglich ist, daß in einem weiteren Stadium unter teilweiser Verseifung der Amidgruppen Farbsalzbildung (Lackbildung) eintritt.

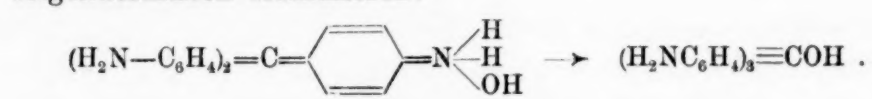
Der Einfluß des Lösungsmittels bei der Umwandlung der farblosen Carbinolbase ist wohl nur so zu verstehen, daß sich jenes mit der Hydroxylgruppe assoziiert und sie dadurch leichter ablösbar macht. Bei dieser Dissoziation entsteht dann neben dem positiv aufgeladenen Farbkomplex nicht etwa ein einfaches Hydroxylion, sondern ein Komplexion OH,X; wobei X eines der verschiedensten assoziationsfähigen Moleküls unter anderem jedenfalls auch OH_2 sein kann. Es erscheint daher

[1]) Ber. 21, 1556 (1888).

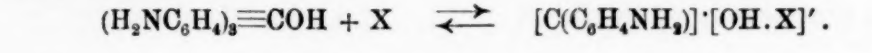
fraglich, ob überhaupt eine mit der Carbinolbase isomere farbige Verbindung existiert, die als salzartige Verbindung mit Carbonium- oder Imoniumkomplex als Kation und Hydroxyl als Anion zu betrachten wäre. Wir können das in den Worten formulieren: Die Hydroxylgruppe kann komplexen Kationen gegenüber nur in Form einer Anlagerungsverbindung, d. h. als Teil eines komplexen Anions $OH''X$ bestehen, wobei X ein anlagerungsfähiges Molekül sein mag.

Daß diese Auffassung auch in allgemeinerem Sinne berechtigt ist, dürfte daraus hervorgehen, daß auch echte Ammoniumbasen niemals in Substanz isoliert worden sind. In den wenigen Fällen, in denen es bisher gelungen ist eine Ammoniumbase in krystallisierter Form zu isolieren, wie z. B. in der als Tetramethylammoniumhydroxyd angesprochenen Verbindung, enthält die Ammoniumbase Wasser und es gelingt nicht das letzte Molekül Wasser zu entfernen, ohne den Komplex selber zu zerstören.

Von der von Hantzsch und Osswald entwickelten Vorstellung über die Beziehungen von echter Farbbase und Pseudobase unterscheidet sich also die hier entwickelte in mehrfacher Hinsicht. Nach diesen Autoren handelt es sich bei dem Übergang von echter Farbbase in Pseudobase um einen einseitigen Isomerisierungsvorgang, den sie z. B. für Pararosanilin und die ihm entsprechende echte Farbbase folgendermaßen formulieren:



Nach der neuen Annahme ist der Vorgang nicht ein einseitig verlaufender, die Umwandlung der Pseudobase in die echte stellt nur eine von zwei zu einem Gleichgewichtszustand führenden Reaktionen dar. Auch handelt es sich nicht um einen einfachen Isomerisierungsvorgang, sondern das Medium ist hieran wesentlich beteiligt. Unabhängig hiervon ist die für die folgende Reaktionsgleichung benutzte Komplexformulierung der echten Base, wofür das in den vorhergehenden Kapiteln Gesagte gilt.



Der Einfluß des Lichtes auf die Umwandlung der Carbinolbase in die echte Base, gibt Anlaß zu einigen theoretischen Bemerkungen. Im voraufgehenden Abschnitte wurde auf die Wirkung des Lichtes auf die Lösungen einiger Triphenylmethanfarbstoffe hingewiesen, durch die dieselben in ihre Carbinolbasen übergeführt werden. Es wurde dort gesagt, daß eine einfache Elektronenverschiebung innerhalb des farbigen Komplexes diesen in einen Zustand überführen muß, der den Komplex bei geeigneten Bedingungen zur leichten Umwandlung in die Carbinolbase zwingt. Ganz das gleiche gilt auch für die Überführung der Pseudobase in die echte Base. Nach der früher entwickelten theoretischen Annahme braucht man sich nur zu denken, daß ein dem Kohlenstoffatom der Hydroxylgruppe angehörendes Elektron zur Hydroxylgruppe hinüber wandert, um sofort den positiv geladenen Komplex und das negativ geladene Hydroxylion zu bilden. Ein solches System wird aber unbeständig sein und sich sofort wieder in die Pseudobase zurückverwandeln, wenn nicht ein anderes Molekül zugegen ist, mit dem sich die Hydroxylgruppe zu einem stabilen negativ aufgeladenen Komplex vereinigen kann. Wer sich jemals mit Farbstoffen von der Art der Triphenylmethanfarbstoffe beschäftigt hat, wird die Beobachtung gemacht haben, daß Carbinolbasen in feuchtem Zustande sich außerordentlich leicht im Lichte färben. Hierfür ist die Anwesenheit von Kohlensäure und anderen Säuredämpfen nicht erforderlich, die oberflächliche Färbung tritt auch in einer säurefreien Atmosphäre ein.

Das, was für die Carbinolbasen gesagt wurde, gilt ebenso auch für diejenigen Derivate des aminosubstituierten Triphenylmethans, in denen die OH-Gruppe der Carbinolbase durch O-Alkyl, SH, S-Alkyl, NH_2, SO_3H, SO_2H und CN ersetzt ist, Verbindungen, bei denen es z. T. zweifelhaft ist, ob man sie unter die von Hantzsch geprägten Begriffe Pseudobasen oder Pseudosalze rubrizieren soll.

Von diesen Verbindungen wird von den Gegnern der Rosenstiehlschen Fuchsinformel besonders auf die Cyanderivate oder Leukocyanide hingewiesen, die sich wegen des ihnen fehlenden Dissoziationsvermögens und der Farblosigkeit prinzipiell von den Farbstoffen unterscheiden sollen. Es ist

nun bekannt, daß neben den farblosen auch farbige Cyanide bestehen. Tortelli[1]) hat sich bemüht, solche farbige salzartige Cyanide in krystallisiertem Zustande zu isolieren. Das ist ihm aber nur dann geglückt, wenn der Cyanrest komplexartig, z. B. mit Quecksilbercyanid verbunden war. Farbige einfache Cyanide scheinen für sich nicht beständig zu sein. In Lösung lassen sie sich aber nach Tortelli nachweisen und Hantzsch und Osswald[2]) verfolgten messend die Umwandlung solcher echten salzartigen Cyanide in Leukocyanide. Hier gilt aber wieder das für die Umwandlung echter Basen in Pseudobasen Gesagte. Vollständige Umwandlung tritt nur in wäßriger Lösung ein. Wenn man z. B. Pseudobasen in wasserfreier Blausäure auflöst, so lösen sie sich mit der Farbe der Farbsalze und die Farbe bleibt dauernd erhalten. Den genannten Autoren ist es ebensowenig wie anderen Untersuchern der Leukocyanide gelungen, diese in Farbsalze zurückzuverwandeln, doch ist daraus nicht der Schluß zu ziehen, daß die Dissoziation unter Rückbildung des Farbkomplexes nicht möglich ist. Bereits E. und O. Fischer[3]) haben festgestellt, daß das salzsaure Salz des Hydrocyanrosanilins bei 180—190° glatt in HCl, HCN und Rosanilinsalz zerfällt. Es wurde nun gefunden, daß für eine solche Dissoziation nicht vorhergehende Salzbildung notwendig ist, doch tritt sie in deutlich erkennbarer Weise nur unter dem Einflusse der Wärme oder des Lichtes ein. Auch hier ist der Einfluß des Mediums feststellbar. Wenn man ein sorgfältig gereinigtes Präparat von Hydrocyanrosanilin zusammen mit Säureamiden wie Acetamid oder Harnstoff auf Temperaturen über 150° erhitzt, so bemerkt man intensive Rotfärbung, die beim Erkalten der Schmelze wieder abblaßt. Hiermit ist dann allerdings auch eine bei der hohen Temperatur leicht verständliche teilweise Acylierung der Aminogruppen verbunden, wie auch daran erkannt wird, daß das Reaktionsprodukt noch in starker Salzsäure farbig gelöst wird, die einfache Rosanilinsalze entfärbt.

Weit stärkere Wirkung hat das Licht. Die Wirkung ultravioletter Lichtstrahlen auf die Leukocyanide der basischen

[1]) Ber. **28**, 1705 (1898).
[2]) A. a. O.
[3]) Ann. Chem. **194**, 274 (1878).

Triphenylmethanfarbstoffe ist bereits von J. Lifschitz[1]) beobachtet worden, der zeigen konnte, daß diese unter dem Einfluß des Lichtes des Eisenbogens bis zu einem für das gewählte Leukocyanid und das Medium, in dem es gelöst ist, charakteristischen Maximum den Zustand des echten Salzes annimmt. Er konnte den Grad der Umwandlung durch den Vergleich der Leitfähigkeit mit der einer Farbstofflösung messen, doch ist das offenbar auch auf colorimetrischem Wege möglich. Die von ihm beobachteten Maxima entsprechen offenbar den Gleichgewichten unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen. Da nämlich festgestellt wurde, daß die Farbe bzw. Leitfähigkeit der Lösungen mit einer für das jeweils untersuchte Cyanid charakteristischen Geschwindigkeit wieder im Dunkeln zurückgeht, erkennt man, daß die physikalischen Existenzbedingungen nicht nur auf den Zeitfaktor der Einstellung auf ein bestimmtes Gleichgewicht, sondern auch auf dieses selber von Einfluß sind. Für die Beobachtung und Messung des Grades der Lichtwirkung ist beim Cyanid des Pararosanilins dessen Umwandlung in das Pseudosalz nur sehr langsam erfolgt, die Benutzung künstlicher Lichtquellen nicht erforderlich. Bei Belichtung des Hydrocyanpararosanilins mit direktem Sonnenlicht beoabachtet man sofort einsetzende Rotfärbung. Eine ein Promille enthaltende Lösung in Aceton hatte sich, wie durch colorimetrischen Vergleich mit einer äquimolekularen Fuchsinlösung festgestellt wurde, nach 5 Stunden zu 3, nach 10 Stunden zu 4% dissoziiert, um nach weiteren 10 Stunden mit $4^1/_2$% konstant zu bleiben. Wesentlich beschleunigt wird natürlich die Dissoziation, wenn durch Gegenwart freier Säure die Rückbildung des Pseudosalzes verhindert oder erschwert wird. Eine Lösung in Eisessig konnte so schon nach 5 stündiger Belichtung als zu 30% dissoziiert erkannt werden.

Die Erkenntnis, daß für die Entstehung farbiger Lösungen mit freiem Farbkomplex vorhergehende Salzbildung der Aminogruppen in den Pseudobasen und Pseudosalzen der Fuchsinfarbstoffe nicht erforderlich ist, ist für die Theorie der Farb-

[1]) Ber. 52, 1919 (1919); J. Lifschitz u. C. L. Joffé, Ph. Ch. 97, 426 (1921).

salzbildung aus diesen in allgemeinerem Sinne wichtig, und es erscheint daher besonders bemerkenswert zu sein, daß das auch für die Leukocyanide gilt, da hier infolge der Eigenart der Kohlenstoff–Kohlenstoffgruppe die Eigentümlichkeiten anderer Pseudobasen und Pseudosalze ins Extreme verstärkt erscheinen.

Es ist schon lange bekannt und von A. Hantzsch[1]) durch messende Versuche bestätigt und sichergestellt worden, daß bei der Überführung der Carbinolbasen in Farbsalze durch Einwirkung von Säuren primär die farblosen in ihren Eigenschaften den Anilinsalzen entsprechenden Salze der Pseudobasen entstehen, die dann in wäßriger Lösung unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Abschwächung der salzbildenden Eigenschaften der Aminogruppen in die Farbsalze übergehen. Wenn man in die ätherische Lösung der Carbinolbase des Krystallvioletts Chlor- oder Bromwasserstoff einleitet, so erhält man nach Hantzsch die entsprechenden Trichlor- oder Tribromhydrate dieser Carbinolbase, die eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigen und sich in kaltem Wasser farblos lösen. Wenn man dagegen zu einer solchen ätherischen Lösung der Carbinolbase des Krystallvioletts oder auch Malachitgrüns einen Tropfen Eisessig gibt, so entsteht sofort eine tief violette bzw. grüne Lösung des Farbsalzes.

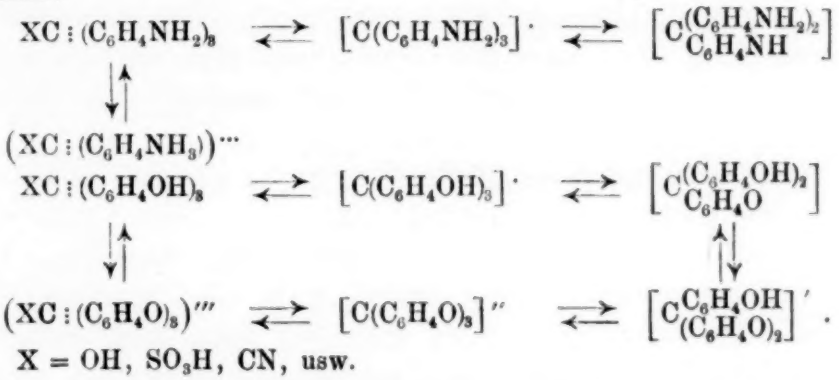
Hieraus dürfte im Zusammenhang mit den neuen Beobachtungen der Schluß zu ziehen sein, daß die alte Annahme, wonach bei der Überführung von Carbinolbasen in Farbsalze diese aus den Salzen der Carbinolbase durch Wasserabspaltung entstehen, unrichtig sein muß. Der primäre Vorgang bei solcher Überführung setzt vielmehr an der Carbinolgruppe ein und durch Salzbildung der Aminogruppe wird die Bildung des Farbsalzes weder bedingt noch erleichtert, sondern erschwert.

Zwischen Leukocyaniden und Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe stehen in ihren Eigenschaften die Leukosulfonsäuren. Diese zersetzen sich schon beim Erhitzen mit Wasser unter Farbsalzbildung und H. Wieland und G. Scheuing[2]) haben gezeigt, daß als erstes Zersetzungsprodukt z. B. der

[1]) Ber. 33, 752 (1900).
[2]) Ber. 54, 2539 (1921).

Pararosanilinleukosulfonsäure oder leichter noch ihres Alkalisalzes das Parafuchsinsalz dieser Säure entsteht. Sie erwähnen auch, daß durch Salzbildung mit starken Säuren die Haftfestigkeit der Sulfongruppe erhöht wird und zwar zunehmend mit der Konzentration der Säure. Also auch hier wieder dieselbe Erscheinung wie bei Leukocyanid oder Carbinolbase. Es sei dazu noch bemerkt, daß auch die Leukosulfonsäuren stark lichtempfindlich sind.

Für das bei den Verbindungen der Fuchsinreihe als Gleichgewichtszustand charakterisierte Verhältnis zwischen farbigen Komplexen mit der Koordinationszahl „Drei“ ihres Zentralatoms und ihren durch Übergang desselben in ein Kohlenstoffatom der Koordinationszahl „Vier“ entstehenden farblosen Derivaten findet sich ein vollständiger Parallelismus bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen der Triphenylmethanreihe:



X = OH, SO_3H, CN, usw.

Den zum Vergleich hier nochmals angeführten Übergängen der vom Pararosanilin ableitbaren Verbindungen folgt ein Schema der Übergänge des selber ein Neutralkomplex darstellenden Aurins in farbige Komplexionen und farblose Verbindungen. Hierbei ist zu beachten, daß der Beständigkeit bzw. Bildungstendenz bestimmter Verbindungstypen der Fuchsinreihe nicht die gleiche in der Aurinreihe entspricht. So ist aus der früher als Pseudobasen und Pseudosalze bezeichneten Verbindungsklasse hier die Carbinolform nicht faßbar, wohl aber Leukosulfonsäure[1]) und Leukocyanid[2]), ebenso von Salzen mit

[1]) Dale u. Schorlemmer, Ann. Chem. **166**, 285 (1873).

[2]) Graebe u. Caro, Ann. Chem. **179**, 199 (1875); Zalkowsky, M. **1**, 782 (1881).

farbigem Kation nur solche starker Mineralsäuren. Da die Formen mit geringem Wasserstoffgehalt in der Aurinreihe große Bildungstendenz haben im Gegensatz zu der des Pararosanilins, wo unter den feststellbaren Komplexformen der Neutralkomplex, die sehr unbeständige Homolkasche Base, das Endglied bildet, läßt sich in jener ein vollkommener Kreisprozeß der Übergänge darstellen. Man kann feststellen, daß diejenigen physikalischen Existenzbedingungen, die in der Pararosanilinreihe die Bildung farbiger Komplexe begünstigen, dies auch in der Aurinreihe tun. So wird bekanntlich Aurinnatrium durch überschüssige Natronlauge entfärbt, in dem jedenfalls das phenolische Salz des dem Aurin entsprechenden Carbinols entsteht. Sofern der Laugenüberschuß nicht zu groß ist, tritt beim Erhitzen einer solchen die rote Farbe wieder auf, um beim Erkalten wieder zu verschwinden. Das entspricht vollkommen dem Verhalten einer durch überschüssige Säure gerade entfärbten Fuchsinlösung, die beim Erhitzen ihrer Farbe zurückgewinnt. Auch eine Lösung des aurinleukosulfonsauren Natriums etwa in Eisessig wird beim Erhitzen tief orangegelb, um beim Erkalten wieder farblos zu werden.

Besonderes Interesse dürfte auch unter den Aurinverbindungen der Leukocyanverbindung zukommen. Wenn man zu einer Lösung von Aurinnatrium Natriumcyanid hinzugibt, so hellt sich die tiefrote Lösung besonders in der Hitze schnell auf. Vollkommene Entfärbung tritt aber auch nach langem Stehen der Lösung nicht ein. Die Farbtiefe entspricht nach Zugabe der fünffach molekularen Menge im Endzustand immer noch etwa derjenigen, die bei 100facher Verdünnung der Aurinatlösung erzielt wird. Umgekehrt löst sich das Leukocyanid in verdünnter Natronlauge zunächst farblos, färbt sich aber beim Stehen allmählich rot. Die Farbe wird beim Erhitzen der Lösung viel tiefer und blaßt beim Erkalten wieder ab. Den gleichen Effekt wie beim Erhitzen beobachtet man auch, wenn man eine solche Lösung dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Die Intensität der Färbung entspricht dann etwa der des belichteten Leukocyanids des Pararosanilins. Wir finden also auch hier das typische Bild eines Gleichgewichts, das durch die Wirkung der Temperatur und der Belichtung eine Verschiebung zugunsten der farbigen Form erfährt.

Die Leukosulfonsäure wird schon durch kalte Natronlauge sofort mit wesentlich tieferer Farbe aufgenommen als beim Leukocyanid erreichbar ist, erreicht aber ihrerseits lange nicht die Farbintensität einer Lösung von Aurinnatrium. Im Gleichgewichtsverhältnis zwischen aurinleukosulfonsaurem Natrium mit Salzfunktion der phenolischen Hydroxyle und dem System Aurinfarbsalz + Sulfit ist dieses also begünstigter als das entsprechende System Farbsalz + Cyanid aber weniger begünstigt als das System Farbsalz + Natriumhydroxyd in den Gleichgewichten mit den entsprechenden farblosen Cyan- und Hydroxylverbindungen.

Die Unterschiede in den Bildungstendenzen der im obigen Gleichgewichtsschema angeführten Verbindungsformen sind also nur gradueller Natur und die Gleichgewichte der Oxy- und Amino-, bzw. Oxo- und Iminoformen entsprechen einander vollkommen.

Wenn man die Leukocyanide der Fuchsinfarbstoffe als extreme Beispiele der vorwiegenden Tendenz zur Bildung von Pseudosalzen betrachtet, so stellen die Fuchsinsalze mit Mineralsäureanion extreme Beispiele der Tendenz zur Bildung des echten Salzes mit farbigem Komplex dar. Ihnen entsprechende isomere Pseudosalze sind bei den aminosubstituierten Triphenylmethanderivaten nicht bekannt. Trotzdem ist aus Analogiegründen zu vermuten, daß auch bei den eigentlichen Farbsalzen und den ihnen entsprechenden hypothetischen Pseudosalzen in Lösungen die gleichen Gleichgewichtsverhältnisse obwalten, z. B.:

$$(H_2NC_6H_4)_3{\equiv}C.Cl + H_2O \rightleftarrows [C(C_6H_4NH_2)_3]^{\cdot} + [Cl.H_2O]',$$

nur, daß hier die rechte Seite der Gleichung die begünstigste ist. Dadurch könnte die Reaktion eine Erklärung finden, die die Farbsalze mit Ammoniak und Aminen bei der Bildung der Carbinolamine eingehen. Die Deutung derselben im Sinne einer Anlagerung an die Iminbase findet im experimentellen Befund keine Begründung, da z. B. die Homolkasche Base für sich keineswegs leicht Ammoniak anlagert, und noch weniger ist natürlich die Übertragung der Annahme Hantzschs eines Isomerisierungsvorganges wie bei der Bildung von Pseudobase aus echter Base hier anwendbar. Man könnte die

Reaktion als eine solche der undissoziierten oder Pseudosalzform auffassen und sie in Analogie stellen zu der der entsprechenden Reaktion der ebenfalls als Pseudosalze vorliegenden Triphenylmethylhalogenide, von denen bekannt ist, daß sie sich mit Ammoniak und Aminen mit großer Leichtigkeit umsetzen, wie sie sich auch mit Pyridin zu einem quartären Pyridoniumsalz umsetzen. Zu erwägen wäre allerdings auch die Möglichkeit, daß auch für diese wie für alle Alkylhalogenide ein Gleichgewichtszustand zwischen der Form des Pseudosalzes und des echten Salzes besteht und daß immer nur die Form des im Gleichgewicht minder begünstigten echten Salzes die reaktionsfähige ist. Dafür würde sprechen, daß bei Leitfähigkeitsbestimmungen organischer Halogenverbindungen z. B. in Schwefeldioxydlösung die Jodverbindungen sich als am meisten dissoziiert erweisen, diese es aber auch sind, die sich mit Aminen am leichtesten zu Ammoniumsalzen vereinigen. Wie man auch die Bildung einfacher und substituierter Triphenylcarbinolamine auffassen mag, auf jeden Fall ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß der Mechanismus ihrer Bildung prinzipiell derjenigen der Carbinole und anderer Pseudobasen oder Pseudosalze entspricht.

Auch das Verhältnis des normalerweise farblosen und nicht salzartigen Zustandes der Triphenylmethylhalogenide zu ihrem farbigen Carboniumzustand, der durch Anlagerung verschiedener Verbindungen zu einem mehr oder weniger stabilen werden kann, wird wohl am besten unter der Betrachtungsweise eines Gleichgewichtszustandes zwischen Pseudosalzform und Carbonium- oder Komplexform verständlich:

$$(C_6H_5)_3 : C.Cl + X \rightleftarrows [C(C_6H_5)_3]^{\cdot} + [ClX]'.$$

X kann in diesem Falle HCl, $MeCl_n$, SO_2, C_6H_5OH usw. sein.

Dadurch, daß sich eine der unter X zu rechnenden Verbindungen an das Halogenatom anlagert, erlangt die Gruppe —Cl...X eine viel größere Tendenz dem benachbarten Kohlenstoffatom ein Elektron zu entreißen und damit selber zu einem stabilen Ion zu werden, als sie dem einfachen Halogenatom innewohnte. Gleichzeitig wird dem Rest des Moleküls die elektrische Ladung aufgezwungen, die es trotz der hierzu in diesem Fall sehr geringen Tendenz als Ion behalten muß.

Zur Aufzwingung einer elektrischen Ladung auf den unsubstituierten Triphenylmethylrest sind nur diejenigen Säuren geeignet, deren Anionen sehr starke Bildungstendenz haben. Die Überchlorsäure hat von allen Säuren die stärkste Neigung zur Ionenbildung, ihrem Ion kommt damit die stärkste Bildungstendenz von allen Säureionen zu und tatsächlich scheint nur dem Überchlorsäureion die Fähigkeit innezuwohnen für sich allein dem Triphenylmethylkomplex und unter normalen Bedingungen auch seinen Derivaten mit mäßig aktivierenden Substituenten wie der Methyl- und Methoxylgruppe seine Ladung aufzuzwingen ohne selber Neigung zur Bildung von Komplexen höherer Ordnung zu zeigen. Andere Sauerstoffsäuren wie Schwefelsäure und Salpetersäure ergeben dagegen selbst bei Anwesenheit überschüssiger Carbinolbase übersaure Salze und es ist nur indirekt möglich durch Umsatz der Halogenverbindungen mit Silbersulfat oder -nitrat einfache Carboniumsalze darzustellen.

Nun enthalten konzentrierte Sauerstoffsäuren, vermutlich ähnlich der Fluorwasserstoffsäure, höher komplexe Anionen und es ist charakteristisch für sehr schwache Basen, daß sie solche Komplexe nicht aufzulösen vermögen, sondern vorwiegend übersaure anomale Salze bilden, gerade so wie sehr schwache Säuren besonders leicht basische Salze bilden, in denen wir komplexe Kationen höherer Ordnung erkennen. Es ist wohl nur Zufall, bedingt durch besseres Krystallisationsvermögen und leichtere Isolierung, daß von übersauren Salzen besonders solche der Halogenwasserstoffsäuren beschrieben worden sind.[1]) Der Umstand, daß den echten Halogenosalzen der Fuchsinfarbstoffe solche ihrer Chromogene, der Triphenylmethylhaloide nicht entsprechen, bringt also nur die Tatsache zum Ausdruck, daß die Ionenbildungstendenz des Triphenylmethylrestes sehr klein, die des Tri-p-aminotriphenylmethylrestes sehr groß ist. Wir dürfen aber als Analoga der Triphenylmethylhaloide nicht solche Pseudosalze des p-aminosubstituierten Triphenylmethyls suchen, bei denen ein am zentralen Kohlenstoffatom haftendes

[1]) Man beachte das Kapitel über „Komplexe Halogenverbindungen des Wasserstoffs“ in A. Werners „Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“.

Atom bzw. ein diesem entsprechender Rest selber eine erhebliche Ionenbildungstendenz besitzt, wodurch die Neigung der beiden das Molekül bildenden Komponenten zu dissoziieren bzw. im krystallisierten Zustande ein Ionengitter zu bilden, sich gegenseitig unterstützt, sondern bei solchen Pseudosalzen bzw. Pseudobasen, bei denen, wie bei den früher besprochenen, der Fuchsinfarbstoffe diese Neigung wenigstens bei einer, in diesem Falle der anionischen Komponente nur sehr schwach ist, und bei denen daher wie bei den unsubstituierten Triphenylmethylhaloiden Salzbildung nur erfolgt, wenn dieselbe infolge von Komplexbildung erhöht wird. Man hat also auch keinen Anlaß einen grundsätzlichen Unterschied zwischen ein- und mehrsäurigen Salzen zu suchen, wie dies noch kürzlich von W. Dilthey[1]) geschehen ist, oder mit ihm an der Vollgültigkeit der Kehrmannschen Deutung[2]) des Einflusses von in zunehmender Menge zu Triphenylmethanfarbstoffen zugesetzter Mineralsäure auf die Farbe derselben im Sinne der optischen Ausschaltung der Auxochrome durch eigene Salzbildung zu zweifeln, die z. B. beim Krystallviolett über die deutlich erkennbare Absorption der aminosubstituierten Zwischenglieder hinweg zu der reinen Triphenylcarboniumfarbe führt, die beim einsäurigen Perchlorat identisch ist mit der des mehrsäurigen Sulfats.

Nun kann Dilthey zur Stütze seiner Auffassung allerdings darauf hinweisen, daß überschüssige Säure oder Metallhalogenid in manchen Fällen von Additionshalochromie keine optische oder bathochrome Wirkung hat. Auch scheint tatsächlich das von Gomberg dargestellt normale Triphenylmethylsulfat intensiver farbig zu sein als das mehrsäurige Sulfat, das wohl auch in der Lösung des Triphenylcarbinols in konzentrierter Schwefelsäure enthalten ist. Ebenso hat auch Hydratwasser, wie im wasserhaltigen Triphenylmethylperchlorat farbabschwächende Wirkung. Zu Schlüssen, die mehr als Vermutungen sind, fehlen aber noch die Unterlagen. Wir wissen weder, ob in Lösungen noch in den Ionengittern der krystallisierten Verbindungen nur Ionen einer Art ent-

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 277 (1925).
[2]) Kehrmann u. Sandor, Ber. **51**, 915 (1918).

halten sind, noch welche Teile jeweilig als den Kationen, welche als den Anionen zugehörig, anzusehen sind. Da Triphenylammonium- und Triphenylmethylpyridoniumsalze farblos sind, so kann man es wohl als wahrscheinlich ansehen, daß im wasserhaltigen Triphenylmethylperchlorat Oxoniumionen enthalten sind, das Hydratwasser also wenigstens teilweise die gleiche Funktion ausübt, wie Ammoniak und Pyridin in den durch Vereinigung derselben mit Triphenylmethylchlorid entstehenden komplexen Ionen. Auf die in den übersauren Salzen und in den farbigen Lösungen in überschüssiger Säure möglichen Verhältnisse, wird durch die neueste Mitteilung A. Hantzschs[1]) ein neues Licht geworfen. A. Hantzsch hat die schon früher von mir ausgesprochene Vermutung[2]) experimentell bestätigt, daß in konzentrierten Säuren so wenig wie in verdünnten wirkliche H-Ionen enthalten sind, sondern komplexe Kationen, die durch Vereinigung von Wasserstoff mit der Pseudosäure in der gleichen Weise entstehen wie Ammonium- und Hydroxoniumionen durch Vereinigung jenes mit Ammoniak und Wasser. Die Existenz des Nitroniumkomplexes ist jetzt sichergestellt und von Hantzsch wird auch auf die Wahrscheinlichkeit des Bestehens eines Sulfuryliumkomplexes hingewiesen. Ein Rest, wie der des Triphenylmethyls, kann nun offenbar auch ein Wasserstoffatom eines Nitronium- oder Sulfuryliumkomplexes vertreten und es ist also mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in den mehrsäurigen Salzen Komplexe höherer Ordnung vorkommen, also außer den farbigen Carboniumionen solche, bei denen etwa ein Säuremolekül zusammen mit dem Triphenylmethylrest ein Kation bildet, in dem also dieser nicht die Carboniumfunktion ausübt, sondern nur wie in den Pseudosalzen koordinativ vierwertige Kohlenstoffatome besitzt. Für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme spricht der Umstand, daß bei den mehrsäurigen Nitraten und Sulfaten das Verhältnis von Salpeter- bzw. Schwefelsäurerest zu dem in verschiedener Weise substituierten Triphenylmethylrest in unregelmäßiger Weise schwankt. So wurden als Säurebestandteile gefunden beim p-Tritolylmethyl-nitrat[3]) $NO_3 + 2NO_3H$,

[1]) Ber. **58**, 941 (1925).
[2]) Ann. Chem. **427**, 74 (1921).
[3]) Norris, Am. **38**, 627 (1907).

beim p-Trianisylmethyl-nitrat[1]) $NO_3 + 1\,^1/_2\,NO_3H$, beim Phenyl- und p-Anisyl-dinaphthoxanthyl-sulfat[2]) $SO_4H + {}^1/_2\,SO_4H_2$, beim p-Bromphenyl-dinaphthoxanthyl-sulfat[3]) $SO_4H + SO_4H_2$.

Wenn wir als Pseudosalz eine Verbindung bezeichnen, die aus zwei Komponeten besteht, von denen die eine erhebliche Tendenz besitzt als Ion aufzutreten und z. B. mit H oder OH verbunden in wäßriger Lösung wesentlich als solches erscheint, während die andere nur in Bindung mit einem Rest stärkerer Ionenbildungstendenz als Ion erhältlich ist, dann läßt sich erkennen, daß durch Eingriffe und Veränderungen von dreierlei Art die Umwandlung eines solchen Pseudosalzes in ein echtes Salz erzielt werden kann.

Die erste beruht einfach darauf, daß durch Änderung in den physikalischen Existenzbedingungen die Neigung zur Dissoziation und Annahme des Ionenzustandes erhöht wird. So lösen sich nach Gomberg[4]) Triphenylmethylchlorid und -bromid in Benzonitril in der Kälte farblos beim Erwärmen unter Gelbfärbung, ferner geben Baeyer und Villiger[5]) für eine Reihe der von ihnen untersuchten Methoxylderivate des Triphenylcarbinols an, daß sie sich in heißem Eisessig farbig also jedenfalls unter Bildung des Carboniumacetats lösen, während die Lösung in kaltem Eisessig farblos ist, und schließlich hat Dilthey[6]) kürzlich ähnliche Beobachtungen über das Auftreten von nur als Halochromie deutbarer Färbung beim Erhitzen geeigneter Vertreter der Triarylmethylhalogenide in den verschiedensten Lösungsmitteln, besonders schön und anhaltend in Chlorbenzol, mitgeteilt. Da die Stärke der Färbung sehr von der Wahl des Lösungsmittels abhängt, ist dieses zweifellos an dem Vorgang beteiligt, wobei es aber fraglich ist, ob die stärkere Dissoziation nur infolge des stärkeren Dielektrikums auftritt oder ob man auch hier noch eine Komplexbildung infolge von Assoziation des Lösungsmittels in Betracht ziehen darf, die in ihrer Wirkung allerdings hinter der reinen Temperaturwirkung

---

[1]) v. Baeyer, Ber. **35**, 1998 (1902).
[2]) Gomberg u. Cone, Ann. Chem. **370**, 168, 172 (1909).
[3]) Cone u. West, Am. **33**, 1546 (1911).
[4]) Ber. **35**, 2404 (1902).
[5]) Ber. **35**, 3024 (1902).
[6]) Dies. Journ. [2] **109**, 289 (1925).

zurücktritt. Da der Grad der Assoziation des Lösungsmittels an dem gelösten Stoff nicht bestimmt werden kann und man nur im allgemeinen weiß, daß Assoziation, Dissoziationsfähigkeit und Dielektrizitätskonstante einander parallel gehen, scheint mir für den völligen Ausschluß dieser Möglichkeit von Dilthey noch kein stichhaltiger Beweis erbracht worden zu sein. Die gleiche Unsicherheit wie hier gilt dann auch für die entsprechenden Erscheinungen bei den von den Fuchsin- und Aurinfarbstoffen ableitbaren farblosen Verbindungen, von denen im ersten Teil dieses Kapitels die Rede war. Es darf hier wohl auch die Vermutung ausgesprochen werden, daß wie bei diesen nicht nur die Temperatur, sondern auch das Licht einen Einfluß auf die Gleichgewichte zwischen farbigen und farblosen Formen der nicht eigentlichen Farbstoffcharakter besitzenden Verbindungen der Triphenylmethanreihe ausübt.

Die zweite Halochromie erzeugende Änderung ist die mehrfach angeführte, bei der durch Anlagerung und Komplexbildung bei der Komponente stärkerer Ionenbildungstendenz diese Eigenschaft weiter verstärkt wird, bis schließlich auch der anderen Ionencharakter aufgezwungen wird.

Die dritte ist die, bei der durch Veränderungen in der Komponente schwächerer Ionenbildungstendenz diese erhöht wird. Das kann bei Triphenylmethylpseudosalzen wie den Halogeniden entweder dadurch geschehen, daß, wie von Schlenk gezeigt wurde, an die Stelle von Phenylgruppen Biphenyl- oder Naphthylreste eintreten, oder daß in einen oder mehrere Phenylreste aktivierende Gruppen, wie Methyl- oder Methoxylreste, eintreten. Wie aus einer Reihe von Arbeiten von Baeyer, Gomberg, Kauffmann, Schlenk und anderen Forschern, sehr einleuchtend auch aus der neuesten oben erwähnten von Dilthey hervorgeht, lassen sich so die verschiedensten Stufen der Übergänge von Pseudosalz zu echtem Salz erzielen. Die erste beim Triphenylmethylchlorid noch nicht beobachtbare wäre wohl die, in der in Eisessiglösung also vermutlich durch Assoziation des Halogens mit Essigsäure die Umwandlung eintritt, in einer weiteren läßt sich das Halogen durch mittelstarke Säurereste wie die halogenierten Essigsäuren und schwache wie die der Essigsäure ersetzen, ohne aber in wäßriger Lösung beständige Salze zu bilden, bis schließlich im in

verdünnt essigsaurer Lösung beständigen Acetat des Hexamethoxytriphenylmethyls eine Verbindung erhalten wird, die in ihren Eigenschaften sich schon unmittelbar an die eigentlichen Triphenylmethanfarbstoffe anschließt.

Da es besonders interessiert, bis zu welchem Grade die aminosubstituierten Triphenylmethanderivate in diese Reihe hineingehören, wurde die folgende Untersuchung am acetylierten Mono-, Di- und Tri-p-aminotriphenylcarbinol angestellt.

Über Farbsalze aus acetylierten p-Aminotriphenylcarbinolen.

J. v. Braun[1]) hat das Konstitutionsproblem der basischen Triphenylmethanfarbstoffe dadurch aufzuklären versucht, daß er in den Dimethylamidogruppen der Carbinolbase des Malachitgrüns je eine Methylgruppe durch Cyan, Nitroso- und Phenylthiocarbaminsäurereste ersetzte. Diese Verbindungen lösen sich in starken Säuren mit roter Farbe; durch Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und das farblose Carbinol wird wieder ausgeschieden. Die Schlußfolgerung des genannten Autors aus diesem Verhalten, daß zwar diesen salzartigen roten Verbindungen, deren Aminogruppen das selbständige Salzbildungsvermögen genommen ist, die Konstitution der einfachen Triphenylcarboniumsalze zukomme, diese Konstitution sich aber von der des Malachitgrüns wegen des Farbunterschiedes unterscheiden müsse, hat A. v. Baeyer[2]) bereits als nicht stichhaltig abgelehnt. Sie ist schon aus dem Grunde nicht haltbar, weil jede Änderung der nach Baeyer als nur aktivierend angenommenen Aminogruppen von einer Farbenänderung begleitet ist, auch ohne daß irgendeine Änderung in der Konstitution in Frage käme.

Nun ist es aber denkbar, daß durch Einführung schwächerer negativer Gruppen in die Aminogruppen basischer Triphenylmethanfarbstoffe die bei diesen vorausgesetzte aktivierende Wirkung solcher Gruppen wohl dem Wirkungsgrade der in dieser Beziehung best untersuchten Methoxygruppe angenähert aber doch nicht so weit abgeschwächt wird, daß eigenes Salzbildungsvermögen ganz fortfällt. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden

---

[1]) Ber. 37, 633 (1904).
[2]) Ber. 38, 578 (1905).

die Acetylderivate des Mono-, Di- und Tri-p-aminotriphenylcarbinols einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

Von den aus diesen Verbindungen darstellbaren Farbsalzen sind besonders die dem Doebnerschen Violett und dem Parafuchsin entsprechenden charakteristisch und lassen sich in Form ihrer schön krystallisierenden Perchlorate isolieren. Solche Farbsalze sind nach ihrer äußeren Erscheinung bei dem starken Metallglanz ihrer Oberflächenfarbe und ebenso hinsichtlich der Tieffarbigkeit ihrer Lösungen von den nicht acetylierten Farbstoffen nicht allzu verschieden. In rein chemischer Hinsicht stehen sie aber erwartungsgemäß den von Baeyer und Villiger beschriebenen Methoxylderivaten der Triphenylcarboniumsalze näher und man kann von der acetylierten Aminogruppe feststellen, daß sie wohl etwas stärker aktivierend wirkt als die Methoxylgruppe, ihre Wirkung aber doch schwächer ist, als die vereinigte Wirkung zweier Methoxylgruppen in den von H. Kauffmann[1]) untersuchten Hexamethoxytriphenylcarboniumsalzen, denn wann auch die Basizitätsbestimmung nach der Methode von Baeyer und Villiger[2]) beim acetylierten Parafuchsin und Doebnerschen Violett nicht mehr durchführbar wird, weil besonders bei ersterer Verbindung eine annähernd vollständige Entfärbung der eisessig–schwefelsauren Lösung durch Verdünnen mit wäßrigem Alkohol nicht mehr erzielt werden kann, ist doch in verdünnter Essigsäure eine farbige Lösung nicht mehr erhältlich. In kaltem Eisessig ist beim dreifach substituierten Carbinol deutliche, beim zweifach substituierten schwache Halochromie feststellbar, beim einfach substituierten nicht mehr. Die Absorption dieser Lösungen wird beim Erhitzen sehr viel stärker, beim zwei- und dreifach substituierten ist sie ein kräftiges Rot, beim einfach substituierten ein schwaches Gelb. Ähnliches gilt von den Lösungen der Perchlorate in Alkohol. Das dreifach substituierte löst sich mit deutlich roter Farbe, das zweifach substituierte zeigt nur Andeutung von Farbe; beim Erhitzen wird die Absorption viel kräftiger; Wasserzusatz entfärbt bei Abwesenheit freier Mineralsäure.

Die Farbe der acetylierten Aminotriphenylcarbinole in

---

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 35, 3020 (1902).

eisessig–schwefelsaurer Lösung oder starker Salzsäure ist ein tiefes blaustichiges Rot bei den zwei- und dreifach substituierten, beim einfach substituierten viel gelbstichiger. Wenn man die Verbindungen dagegen in konzentrierter Schwefelsäure löst, so erhält man gelbe Lösungen, deren Absorption derjenigen der nicht substituierten Triphenylcarboniumsalze entspricht. Da dieses Verhalten vollkommen dem der Fuchsinfarbstoffe entspricht, bei denen nach der erwähnten Kehrmannschen Deutung[1]) die Wirkung der Auxochrome durch eigene Salzbildung derselben ausgeschaltet wird, so dürfte wohl auch hier das gleiche gelten. Dann geht aber auch aus diesem Verhalten hervor, daß für die Annahme einer prinzipiell verschiedenen Ursache der Farbsalzbildung oder Halochromie bei den Farbsalzen vom Fuchsintypus und ihren Acetylderivaten kein Anlaß besteht.

Experimentelles.

Zur Darstellung der drei acetylierten p-aminosubstituierten Triphenylcarbinole kann angegeben werden, daß für Mono- und Diderivat schon von A. v. Baeyer und V. Villiger[2]), für das Triderivat von O. Fischer und G. Schmidt[3]) als geeignete Methode die der Acetylierung der entsprechenden Aminoderivate des Triphenylmethans und nachfolgende Oxydation mit Chromsäure bzw. Braunstein oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung angegeben wird.

Die letztgenannten Autoren benutzen auch den Umweg über die Leukoverbindung, um Pararosanilin in sein Triacetylderivat überzuführen. Das ist aber dann, wenn man von einem reinen Präparat ausgeht, nicht notwendig. Die Acetylierung erfolgt auch hier glatt, wenn man die Lösung in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von etwa 10% Natriumacetat so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs intensiv rote Lösung nur noch ganz schwach gefärbt erscheint. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit viel Wasser wird das Reaktionsprodukt in Eisessig aufgenommen und bis zur beginnenden

[1]) Ber. 51, 468 (1918).
[2]) Ber. 37, 599, 2860 (1904).
[3]) Z. f. Farben- u. Textilchemie 3, 3 (1904).

Trübung mit Wasser versetzt. Die Verbindung scheidet sich dann beim Stehen in krystallisiertem Zustande aus und das Auskrystallisieren kann durch allmählichen weiteren Zusatz von Wasser vervollständigt werden.

Auch die Salze des Pararosanilins lassen sich acetylieren. Wenn man vom Perchlorat ausgeht, so beobachtet man beim Eintragen in heißes Essigsäureanhydrid zunächst Lösung, unmittelbar darauf folgend bei nicht zu großer Verdünnung Ausscheidung des schwer löslichen Acetylderivates.

Für die Darstellung der Perchlorate aus den Carbinolen fügt man zu der Lösung in Essigsäureanhydrid eine zur Salzbildung hinreichende Menge 70 prozent. Überchlorsäure zu. Da überschüssige Überchlorsäure besonders beim Diaminoderivat das Auskrystallisieren verhindert, kann man dann durch Zusatz von Äther das Perchlorat ausfällen und aus reinem Essigsäureanhydrid umkrystallisieren. Durch Verdünnen mit Benzol kann das Auskrystallisieren vervollständigt werden. Das Perchlorat des Monoderivates konnte wegen schlechten Krystallisierens bei großer Empfindlichkeit nicht isoliert werden.

Die Perchlorate des Di- und Triderivates krystallisieren bei feiner Ausbildung in Blättchen, deren Oberflächenfarbe lebhaften Goldglanz zeigt. In anderen Fällen der Krystallausbildung näherte sich das Aussehen der trisubstituierten Verbindung in der Oberflächenfarbe mehr dem von Fuchsinkrystallen, die disubstituierte zeigte mehr stahlblauen Glanz.

0,1148 g gaben 0,0380 g AgCl.
0,1910 g „ 0,0574 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_6N_2Cl$:		Gefunden:	
Cl	7,77	8,19	7,43 %

0,1740 g gaben 0,0520 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_7N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	6,90	7,23 %.

Schlußwort.

Die Aufgabe dieser Mitteilung ist, zu zeigen, daß die von A. v. Baeyer entwickelte Carboniumauffassung von Salzen der Triphenylmethanreihe sich einer allgemeinen Komplexauffassung der organischen Salze im Sinne Werners als Teilglied einordnen läßt. In Fortführung früherer Entwicklungen zum

Problem der Konstitutionsauffassung von Elektrolyten und unter Bezugnahme auf neuere Ergebnisse der Arbeiten anderer Forscher (Kauffmann, Hantzsch, Brand, Dilthey), die aus ähnlichen Gedankengängen entstanden sind, mögen sie dazu dienen, das aus den klassischen Arbeiten Baeyers entwickelte Bild des metallähnlichen organischen Komplexes zu erweitern, zu präzisieren und die Bedenken dagegen zu zerstreuen. Solche Bedenken waren noch zurzeit der letzten Arbeiten Baeyers berechtigter als heute, es ist aber auch jetzt noch ganz verständlich, daß der im Gedankenkreis der reinen Strukturchemie befangene Organiker sich nur zögernd zu einer Verallgemeinerung der bei den Triphenylcarboniumsalzen bisher nur als Ausnahmefall betrachteten Komplexauffassung entschließt. Es erscheint jedoch reizvoll, diese vom Range eines Spezialproblems zu dem eines Programmes einer allgemeineren Theorie zu erheben und sie auf ausgedehnterem Gebiete auf ihre Berechtigung zu untersuchen. In weiteren demnächst erscheinenden Mitteilungen sollen von gleichen Gesichtspunkten aus diejenigen Verbindungen untersucht werden, die im ersten Teil dieser Mitteilung als Mischformen und Übergangsformen zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe und einfacheren Typen organischer Salze bezeichnet wurden.

Freiburg i. Br., Chem. Laboratorium der Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkontetrachlorid auf 1,3-Diketone.

(VI. Mitteilung über 1,3-Diketonate von Metalloiden.[1])

Von

Walther Dilthey.

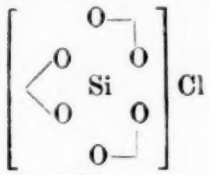
(Eingegangen am 31. Juli 1925.)

Vor Jahren wurde gezeigt, daß Silicium und Bor und in untergeordnetem Maße auch Titan als Zentralatom positiver Ionen fungieren können.[1]) Dieser salzartige Zustand wird erreicht, wenn drei Chloratome im Siliciumtetrachlorid durch 1,3-Diketonreste ersetzt sind. $[Ac_3Si]Cl$ [2]), $[Benzac_3Si]Cl$ [2]), $[Dibenz_3Si]Cl$ [2]) sind keine Derivate des Siliciumtetrachlorids mehr, sondern Salze einer Siliconiumbase. Ihr Chloratom besitzt alle Eigenschaften eines Ions und kann z. B. durch einfachen Ionenaustausch durch Br, J, NO_3, SO_4H usw. ersetzt werden. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens bot die Anwendung der Wernerschen Koordinationslehre. Es wurde angenommen, daß das zweite Sauerstoffatom jedes der drei Diketonreste in (nebenvalenzchemische) direkte Bindung mit dem zentralen Si-Atom tritt, was durch Bildung eines aus vier C-Atomen, zwei O-Atomen und einem Si-Atom bestehenden Sechsringes begünstigt wird. Da hierdurch sechs Sauerstoffatome in die erste Koordinationszone des Siliciums treten, wird dessen Koordinationszahl „Sechs“ erreicht und es bleibt nun für das Cl-Atom kein Platz mehr in der ersten Zone, es wird abgedrängt und erhält hierdurch ionoiden Charakter

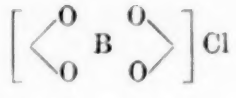
[1]) I.—V. Mitteilung: Ber. **36**, 923, 1595, 3207 (1903); **37**, 588 (1904); Ann. Chem. **344**, 300 (1905).

[2]) Ac bedeutet $(CH_3CO)_2.CH$; Benzac = $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!CH$; Dibenz = $(C_6H_5CO)_2.CH$.

(Formel I).[1]) In ganz analoger Weise wirken zwei Diketonreste auf Borchlorid. [Dibenz$_2$B]Cl (Formel II) ist ebenso ein



I.



II.

Salz wie [Dibenz$_3$Si]Cl und damit war die Koordinationszahl „Vier" des Bors kräftig gestützt.[2])

Die Übertragung der Reaktion auf Titantetrachlorid hatte eine Verbindung von der Zusammensetzung Ac_2TiCl_2 ergeben, die jedoch durch Verdreifachung auf ein Titanchloriddoppelsalz zu bringen war, da es gelang, die Doppelsalze $[Ac_3Ti]FeCl_4$ und $[Ac_3Ti]_2PtCl_6$ zu erhalten, aber es unterlag keinem Zweifel, daß die Salznatur des komplexen Chlorids in diesem Falle sehr viel weniger deutlich ausgeprägt war, als bei den entsprechenden Derivaten des Siliciums und Bors. Beim Zinn und Antimon vollends verschwand jede Salznatur. Die Verbindungen Ac_2SnCl_2 und $AcSbCl_4$ konnten nicht als Doppelsalze mit dreifachem Mol aufgefaßt werden, sondern mußten die einfachen Formeln behalten.

In neuester Zeit haben sich nun Morgan und Drew[3]) mit den Zinnverbindungen wieder befaßt und behauptet, ich hätte für dieselben eine dreifache Formel befürwortet. Dies ist jedoch unrichtig. Ich habe natürlich diese Salzformel in Erwägung ziehen müssen und auch zunächst für wahrscheinlich gehalten. In meiner letzten zusammenfassenden Mitteilung über diesen Gegenstand habe ich jedoch keinen Zweifel daran übrig gelassen, daß die Zinnchloriddiketonate keine Salze sind und daher die einfache Formel behalten müssen. Die Untersuchungen der englischen Autoren bedeuten daher lediglich eine

[1]) Der Einfachheit halber sind nur die O-Atome der Diketone ausgeschrieben.

[2]) Kürzlich hat W. A. Wahl (Z. f. anorg. Chem. **146**, 201) gemeint, in diesen Boroniumsalzen könnte Bor 5-wertig sein. Es wäre sehr interessant, die Wahlsche Formel kennen zu lernen. Vorläufig muß ein Versuch, die Valenzstufe des Bors auf –5– zu erhöhen, gerade an diesen Salzen mit positivem Boronium scheitern. Anm. bei der Korr.

[3]) Journ. Chem. Soc. **125**, 372 (1924).

Bestätigung meiner Ergebnisse, ebenso wie die im folgenden experimentellen Teil beschriebenen neuen Zinntetrachloridderivate von 1,3-Diketonen, die alle den gleichen Typus $(Diket)_2SnCl_2$ aufweisen. Bemerkenswert ist, daß wir einige dieser Produkte aus heißem Alkohol unverändert umkrystallisieren konnten.

Infolge ihres Gehaltes an Hafnium und des Mangels geeigneter Trennungsmethoden gewinnen Zirkonderivate erhöhtes Interesse. Aus diesem Grunde und um festzustellen, wie sich die Diketonate des Zirkons verhalten würden, ließen wir Zirkontetrachlorid auf Dibenzoylmethan einwirken und erhielten zunächst immer, da wir in ätherischer Lösung arbeiteten, die Verbindung $Dibenz_2ZrCl_2$, die den Zinnverbindungen durchaus analog ist und sich in keiner Weise als Salz verhält. Erst später, als wir bei höherer Temperatur in Benzol arbeiteten, gelang uns die Darstellung von $Benzac_3ZrCl$ und $Dibenz_3ZrCl$, Verbindungen, die dem Typus der Siliciumverbindungen $Diket_3SiCl$ entsprachen. Eine inzwischen erschienene Arbeit von G. T. Morgan und A. Riley Bowden[1]), deren Ergebnisse wir, auch in bezug auf die nur äußerst schwach ausgeprägte Fähigkeit des $Dibenz_3ZrCl$ zur Doppelsalzbildung, wir bestätigen können ($Benzac_2ZrCl$ lieferte auch uns kein Doppelsalz mehr[2]), und die auch die Beziehungen der aus wasserfreiem Zirkonchlorid mit Acetylaceton gewonnenen Produkte zu dem von H. Biltz[3]) erhaltenen vier Acetylacetonreste aufweisenden Ac_4Zr, in denen dem Zirkon vielleicht die Koordinationszahl „Acht" zukommt, klarstellte, sowie eine Privatmitteilung von G. Jantsch, daß er ebenfalls eine Versuchsserie auf diesem Gebiete begonnen habe, veranlassen uns zu dieser kurzen Mitteilung.

Versuchsteil.

Bearbeitet von **P. Schier.**

Zirkontetrachlorid und Benzoylaceton

a) in absolutem Äther $Benzac_2ZrCl_2$.

Kocht man feinst pulverisiertes Zirkontetrachlorid in viel absolutem Äther rückfließend, so geht der größte Teil in

[1]) Journ. Chem. Soc. **125**, 1252 (1924).

[2]) Dieser Verbindung darf man daher auch keine Salzformel beilegen.

[3]) Z. f. anorg. Chem. **40**, 218 (1904).

Lösung. Zu der von Ungelöstem abfiltrierten, klaren Lösung gibt man eine absolute ätherische Lösung von 3 Mol. Benzoylaceton und kocht die Mischung mehrere Stunden. Während dieser Zeit hat sich ein gelbliches, krystallinisches Pulver abgeschieden, welches aus Chloroform und Äther umgelöst bei 232—234° schmolz.

0,1005 g gaben 0,0246 g ZrO_2.
0,1025 g „ 0,0593 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Cl_2Zr$:		Gefunden:
Zr	18,7	18,1 %
Cl	14,66	14,3 „ .

Infolge anhaftenden Lösungsmittels sind die gefundenen Werte etwas zu niedrig. Bei Trocknungsversuchen verliert die Substanz über 10% an Gewicht, gibt hierbei jedoch auch etwas Salzsäure ab. Salzartige Eigenschaften besitzt die Verbindung nicht.

b) in kochendem Benzol $Benzac_3ZrCl$.

Zirkontetrachlorid wird mit einem Überschuß an Benzoylaceton in Benzollösung mehrere Tage gekocht. Die Flüssigkeit wird, wenn trübe, filtriert. Schwach gelbliche, derbe Nadeln vom Schmp. 128—129°.[1]) Salzartige Eigenschaften zeigt das Produkt nicht. Die Analyse ergab 15,03% Zr (ber. 14,9) und 5,2% Cl (ber. 5,6).

Die Einwirkung von $3^1/_2$ Mol. Dibenzoylmethan auf Zirkontetrachlorid führt in benzolischer sowie ätherischer Lösung zum $Dibenz_3ZrCl$ vom Schmp. 260° (ber. 4,47, gef. 4,43%). Die salzbildenden Fähigkeiten der Substanz sind nur sehr schwach ausgebildet, doch konnten wir das Eisensalz entsprechend den Angaben von Morgan und Bowden darstellen.

Zirkonoxychlorid gibt mit Acetylaceton beim Kochen keine Salzsäure ab, löst sich jedoch darin auf. Beim Erkalten krystallisieren prächtige, farblose Speere aus, die ein Additionsprodukt von Acetylaceton an Zirkonoxychlorid vorstellen. Ihre Zusammensetzung variiert mit dem Chlor- und Wassergehalt des Oxychlorids.

---

[1]) Morgan u. Bowden, a. a. O., geben 126—127° an.

Antimonpentachlorid und Benzoylaceton[1]) $BenzacSbCl_4$.

Auf 1 Mol. in Chloroform gelöstem Chlorid gibt man $1^1/_2$—2 Mol. Benzoylaceton und kocht so lange, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Die beim Einengen sich abscheidende Krystallmasse wird aus Benzol–Ligroin umgelöst und in prächtigen, orangefarbigen Speeren oder würfelförmigen Krystallen erhalten, die beide den gleichen Schmp. 184° aufweisen.

0,1210 g gaben 0,0443 g Sb_2O_4.
0,1060 g „ 0,1460 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Cl_4Sb$:		Gefunden:
Sb	28,42	28,9 %
Cl	33,55	34,07 „ .

Antimonpentachlorid und Dibenzoylmethan $DibenzSbCl_4$.

Die Kondensation erfolgt in siedendem Chlorbenzol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung. Die abgeschiedenen orangefarbigen Krystalle wurden aus Chlorbenzol umkrystallisiert und zeigen dann den Schmp. 232—234°. Salzartige Eigenschaften liegen nicht vor.

0,1063 g gaben 0,0333 g Sb_2O_4.
0,1232 g „ 0,1466 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2Cl_4Sb$:		Gefunden:
Sb	24,78	24,74 %
Cl	29'24	29,44 „ .

Zinntetrachlorid und Benzoylaceton $Benzac_2SnCl_2$.[2])

$2^1/_2$ Mol. Keton werden in Chloroform so lange mit 1 Mol. Zinntetrachlorid gekocht, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Es fällt zunächst ein gelbbrauner, äußerst hygroskopischer Körper aus, der aber nach wiederholtem Umlösen aus Chloroform in nur noch schwach gelblichen beständigen Krystallen vom Schmp. 220° erscheint.

[1]) Das Einwirkungsprodukt von Antimonpentachlorid auf Acetylaceton $AcSbCl_4$ wurde früher beschrieben. Ann. Chem. **344**, 300 (1905). Vgl. auch Rosenheim, Loewenstamm u. Singer, Ber. **36**, 1833 (1903).

[2]) Das entsprechende Reaktionsprodukt mit Acetylaceton Ac_2SnCl_2 wurde bereits beschrieben. Ber. **36**, 929 (1903); Ann. Chem. **344**, 339 (1905). Zinnbromiddiketonate wurden beschrieben von Morgan und Drew, Journ. Chem. Soc. **125**, 372 (1924).

0,1476 g gaben 0,0434 g SnO_2.
0,1296 g „ 0,0756 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Cl_3Sn$:		Gefunden:
Sn	23,21	23,16 %
Cl	13,87	14,43 „ .

Zinntetrachlorid und Dibenzoylmethan $Dibenz_2SnCl_2$.

Darstellung wie bei vorstehender Substanz. Das zunächst aus der Chloroformlösung ausfallende Produkt ist außerordentlich hygroskopisch, verliert diese Eigenschaft jedoch durch Auskochen mit Ligroin. Schmp. 243—244°.

0,1485 g gaben 0,0347 g SnO_2.
0,1403 g gaben 0,0678 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_4Cl_2Sn$:		Gefunden:
Sn	18,67	18,4 %
Cl	11,13	11,95 „ .

Um zu beweisen, daß die Substanz sehr beständig ist, wurde sie aus Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert und in fast weißen Nadeln vom Schmp. 243 bis 244° zurückerhalten.

Es wurde nun versucht, mehr als 2 Mol. Dibenzoylmethan mit Zinntetrachlorid in Reaktion zu bringen. Zu diesem Zweck wurde 1 Mol. $SnCl_4$ in Chlorbenzollösung mit 5 Mol. Dibenzoylmethan mehrere Tage rückfließend gekocht. Die ausgeschiedene Masse wurde mehrmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmp. 258—259°. Erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch.

0,1671 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0726 g AgCl.
Gef. 10,75 % Cl.

Hier liegt also auch nur ein $Dibenz_2SnCl_2$ vor, ein drittes Molekül des Diketons war nicht in Reaktion zu bringen. Die verschiedenen Schmelzpunkte (243—244° und 258—259°) für dieselbe Substanz fanden ihre Erklärung einmal in dem Umstande, daß nur geringfügige Verunreinigungen den Schmp. (258 bis 259°) der reinen Substanz erheblich herabdrücken, dann aber auch dadurch, daß eine Mischprobe beider Produkte ebenfalls bei 258° und schließlich ein vorher bei 243—244° glatt schmelzendes Präparat später bei der Kontrolle auch bei 258° schmolz. Vielleicht besitzt die Substanz daher einen doppelten Schmelzpunkt.

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverbindungen.

(Pyryliumverbindungen. XV.[1]) Arylierte Pyridine. VII.[2])

Von

W. Dilthey und **W. Radmacher.**

(Eingegangen am 31. Juli 1925.)

Die ersten in m-Stellung eines Phenylkerns substituierten Triphenylpyryliumsalze wurden von Chr. Bloss[3]) dargestellt. Damals wurde beobachtet, daß 2-(m-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumsalze, sowie ihre Entmethylierungsprodukte an Beständigkeit die nicht substituierten Pyryliumsalze überträfen und sogar nicht hinter den in p-Stellung methoxylierten Derivaten zurückständen. Wir haben diese Beobachtung durch Messungen zu stützen versucht und uns dabei im Prinzip jener bekannten Methode von Baeyer und Villiger[4]) bedient, nach welcher die Beständigkeit eines Salzes (Basizität) beurteilt wird nach der Menge Wasser, die zu einer Lösung des Salzes bis zur Ausfällung der Pseudobase gegeben werden muß. Je größer die Wassermenge, desto beständiger das Salz. Zu diesem Zweck wurden je 0,1 g der unten aufgeführten Perchlorate in einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 20 ccm Aceton gelöst und nun mit Wasser versetzt, bis eintretende Trübung das Ausfallen der Pseudobase anzeigte. Diese relativ große Menge Lösungsmittel war notwendig, um ein Ausfällen der allgemein

---

[1]) XIV. Mitt.: Ann. Chem. **440**, 89 (1924). In der XIII. Mitt. [Ber. 57, 1653 (1924)] wurde einer brieflichen Mitteilung des Herrn J. M. Heilbron Erwähnung getan, nach welcher er (H.) die Reaktionsfähigkeit der Methyle in Benzopyryliumverbindungen aufgefunden habe. Durch ein bedauerliches Versehen ist von mir jedoch nicht darauf hingewiesen worden, daß W. Borsche [Ann. Chem. **411**, 38 (1915)] das Verdienst hat, als erster diese Reaktion beschrieben zu haben.

[2]) VI. Mitt.: Dies. Journ. [2] **108**, 332 (1924).

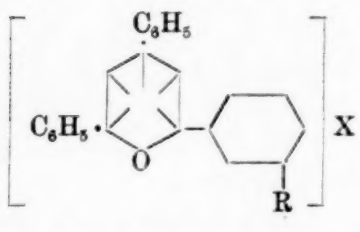
[3]) IX. Mitt.: Dies. Journ. [2] **101**, 207 (1920).

[4]) Ber. **35**, 3019 (1902).

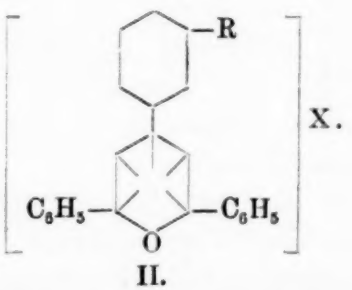
schwer löslichen Perchlorate durch Wasser hintanzuhalten. Beide Lösungsmittel waren neutral, ebenso wie das zugesetzte Wasser keine Spur Alkali enthalten darf, da sonst bei den p-Oxypyryliumsalzen sofort Violettfärbung durch Bildung der Anhydrobase auftritt. Während nun Baeyer und Villiger nur Lösungen der Carbinole in konzentrierter Schwefelsäure untersuchen konnten, hatten wir die Möglichkeit, von wohl definierten und analysierten Salzen auszugehen.

Basizitätsbestimmungen an Perchloraten des 2,4,6-Triphenylpyryliums.

	Substituent R in m- oder p-Stellung des 2-Phenylkerns	Verbrauchte ccm H_2O pro 1 g Substanz	Äquimolekulare Zahlen, wenn Triphenylpyrylium = 0,1 g	Verhältniszahlen, wenn die Basizität des Triphenylpyryliums = 1 ist
1	—	41,2	41,2	1
2	NO_2 (m) Formel nach I	29,9	33	0,8
3	OCH_3 (m) Formel V	91,7	99	2,4
4	OCH_3 (p) Formel VI	95,4	102,6	2,49
5	OH (m) Formel VII	102,9	107	2,6
6	OH (p) Formel VIII	keine Trübung		



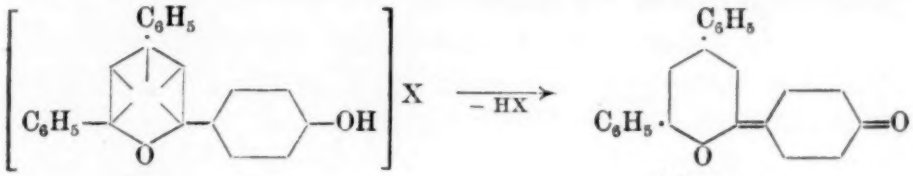
I.



II.

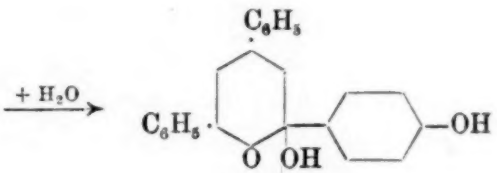
Die voranstehende Tabelle zeigt, daß ein m-ständiges Methoxyl (3) in bezug auf Basizitätsverstärkung kaum hinter einem p-ständigen (4) zurückbleibt, letzteres aber in entmethyliertem Zustande (5) noch übertrifft. Ganz auffällig ist aber die Beständigkeit des p-Oxytriphenylpyryliumperchlorats (6), welches nach Zugabe von 180 ccm noch keine Trübung zeigte. Bei dieser Verdünnung war das Salz noch vollkommen intakt, denn es krystallisierte nach 2 Tagen unverändert (Schmp. 278 bis 280°) wieder aus. Selbst bei Steigerung der zugegebenen

Wassermenge auf 40 Liter, also sozusagen unendlicher Verdünnung, fand kein Zerfall des Salzes statt. Sobald jedoch eine Spur Alkali, z. B. ein paar Tropfen Leitungswasser, hinzukamen, trat sofort infolge von Anhydrobasenbildung Violettfärbung ein. Es zeigt dieser Versuch deutlich, daß die Bildung des Violons direkt durch Säureabspaltung erfolgt und nicht etwa



III.

2-Violon



Pseudobase

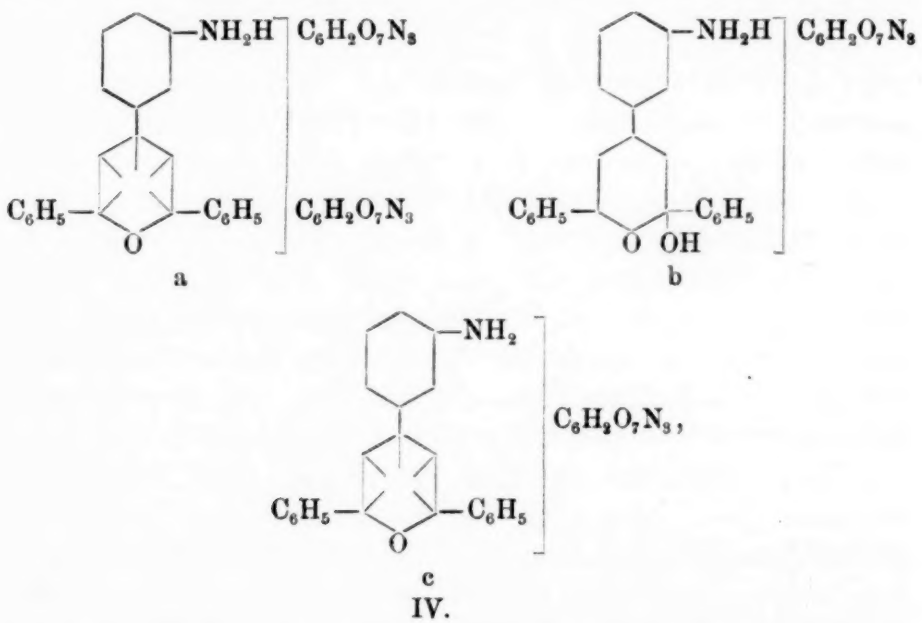
über die Pseudobase mit nachheriger Wasserabspaltung, wie hier und da angenommen wird. Die Pseudobase entsteht vielmehr erst allmählich aus dem Violon, wenn diese mit wäßrig-organischen Lösungsmitteln in Berührung bleibt. Nun besitzen diese Messungen ja keinen absoluten Wert. Für eine vergleichende Betrachtung wird man daher den Versuch 6 nur in dem Sinne verwerten, als er eine bedeutend größere Beständigkeit des Salzes (6) gegenüber den anderen anzeigt, nicht aber annehmen, daß diese Beständigkeit der Wassermenge entsprechend also unendlichmal größer sei als die der übrigen Salze.

Recht interessant ist aber die vergleichende Betrachtung der Salze 3—5. Sie zeigt, daß die Beständigkeit bei m- und p-ständigem Methoxyl fast gleich ist, und daß auch ein freies Hydroxyl in m-Stellung die Basizität nur geringfügig erhöht. Dieses Ergebnis steht mit den von Baeyer und Villiger an Methoxytriphenylcarbinolen ermittelten Resultaten nicht im Einklang. Die genannten Forscher fanden eine verhältnismäßig sehr starke Wirkung des Methoxyls in p- und sehr schwache in m-Stellung. So erhöht sich die Salzbeständigkeit bei Tri-(m-methoxyphenyl)-carbinol, also durch drei Methoxyle nur von 1 : 1,7, wenn die Basizität des Triphenylcarbinols = 1

ist, während nur eine p-ständige Methoxygruppe im p-Anisyl-diphenylcarbinol bereits ein Verhältnis von 1 : 6,3, drei p-ständige Methoxyle ein Tri-(p-anisyl)-carbinol jedoch 1 : 283 ergeben. In unserem Falle lauten die Verhältniszahlen beim 2-(m-Methoxyphenyl-diphenylpyryliumsalz (V) 1 : 2,4, bei der entsprechenden p-Verbindung (VI) 1 : 2,49, die Basizität des Triphenylpyryliums = 1 gesetzt.

Dieser Befund gibt Veranlassung, die Basizitätsverhältnisse am Triarylpyrylium noch einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, bei der nicht nur die beiden anderen Phenylkerne, sondern auch o-Derivate berücksichtigt werden sollen.

Ausgehend vom m-Aminochalkon gelang die Einführung einer Aminogruppe in einen Phenylkern des Triphenylpyryliums. Da hierdurch ein Additionszentrum für H-Ionen entsteht, waren drei Reihen von Salzen zu erwarten, die wir bei den Pikraten auch beobachten konnten. Wir erhielten ein braunes Dipikrat

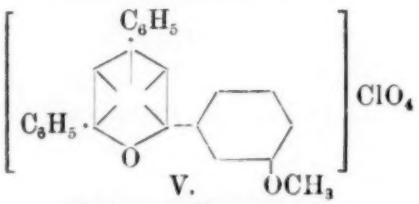


IV.

dem man jedenfalls Formel IVa beilegen wird, nach welcher es Pyrylium- und Ammoniumsalz ist. Dem gelben Monopikrat kommt Formel IVb zu, während das braunrote Monopikrat in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß einsäurige Pyryliumsalze einen tieferen Farbton aufweisen, Formel IVc erhält. Die Monopikrate müssen natürlich mit einem Überschuß an

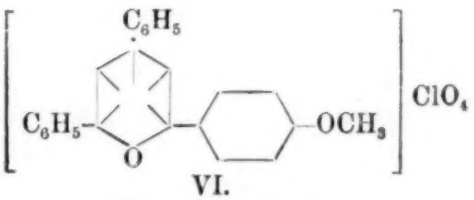
Pseudobase dargestellt werden, da sonst stets das Dipikrat erhalten wird.

Was die Fluorescenz betrifft, so ist auffällig, daß die m-Nitroverbindungen, und zwar sowohl die im 2- als auch die im 4-Phenylkern nitrierten, in konzentrierter Schwefelsäure ohne Fluorescenz blieben, die aber recht stark auftritt, wenn man mit Wasser verdünnt. Die Fluorescenzfarbe ist alsdann grün, gegenüber grünblau beim Triphenylpyranol. Es übt also eine m-ständige Nitrogruppe bathofluore Wirkung aus, obwohl die Basizität (2) sich um 20% vermindert hat. Interessant ist ferner ein Vergleich von Farbe, Fluorescenz (in H_2SO_4 konz.) und Basizität bei m- und p-Methoxy- und Oxy-triphenylpyryliumperchloraten. Aus nachstehender Tabelle geht hervor, daß entsprechend unseren Vorstellungen die Verschiebung eines Auxochroms von der m- in die p-Stellung sowohl bathochrom als auch bathofluor wirkt.



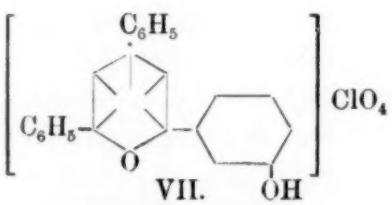
V.

Farbe: gelborange
Fluorescenz: grünlichgelb (sehr schwach)



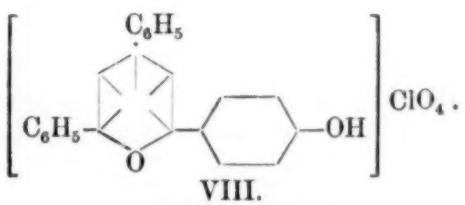
VI.

Farbe: orangerot
Fluorescenz: grüngelb (stark)



VII.

Farbe: orangegelb
Fluorescenz: blaugrün (schwach)



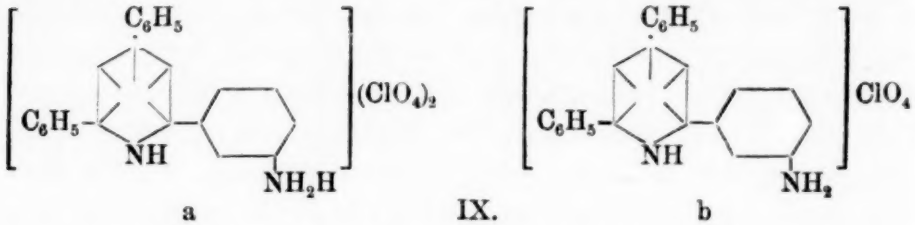
VIII.

Farbe: orange
Fluorescenz: grüngelb

Mit den ermittelten Basizitätswerten steht die Farbe jedoch in keinem klaren Verhältnis, jedenfalls scheint dem basischsten Kation VIII nicht die tiefste Farbe zuzugehören, welche bei VI liegt. An größerem Material wird diese Frage noch genauer zu prüfen sein.

Aus den Pyryliumsalzen erhielten wir unschwer die entsprechenden m-Amino-triphenylpyridine.

Vom 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin wurde ein fast farbloses Diperchlorat (IXa), sowie ein gelbes Monoperchlorat erhalten, welches seiner Farbe wegen als Pyridiniumsalze IXb



a IX. b

zu formulieren ist, während die Darstellung eines farblosen Monoperchlorats von Ammoniumsalzstruktur nicht gelang.

Was die Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure (blauviolett) angeht, so unterscheiden sich hierin weder 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenyl-, noch 4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyridin vom 2,4,6-Triphenylpyridin selbst.

Versuche.

Kondensation von m-Nitroacetophenon mit Benzalacetophenon.

2-(m-Nitrophenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (nach Formel I (R=NO_2).

Eine Lösung von 2 g m-Nitroacetophenon[1]) und 2,5 g Benzalacetophenon in 10—12 ccm Eisessig wird nach und nach mit festem Eisenchloridhydrat versetzt, bis das Doppelsalz sich auszuscheiden beginnt. Die heiße Lösung wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade gehalten, das abgeschiedene Salz nach längerem Stehen filtriert. Es bildet aus Aceton-Äther umgelöst grüngelbe Nädelchen vom Schmp. 218°. Ausbeute 2,6 g.

0,3725 g gaben 0,0548 g Fe_2O_3.
0,1536 g verbrauchten 11,1 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_3NCl_4Fe$:		Gefunden:
Fe	10,12	10,29 %
Cl	25,70	25,67 „ .

In verdünnter Schwefelsäure zeigt sich grüne Fluorescenz.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **101**, 209 (1920).

Pseudobase. 2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyranol.[1])

Diese Verbindung, die man aus dem Eisensalz mit 90% Ausbeute erhält, erwies sich als amorph und recht unbeständig, weshalb wir auf die Analyse verzichteten und nur einige Salze beschreiben.

Pikrat. Aus obiger Pseudobase mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung. Aus Eisessig umkrystallisierbar, bildet feine orangerote Nädelchen vom Schmp. 251°.

0,1967 g gaben 16,1 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{18}O_{10}N_4$:		Gefunden:
N	9,62	9,63% .

Perchlorat. Aus der alkoholischen Lösung der Pseudobase mit Überchlorsäure erhalten. Umkrystallisiert aus Eisessig–Acetanhydrit bildet es goldgelbe Blättchen vom Schmp. 276—277°.

0,2049 g gaben 5,6 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_7NCl$:		Gefunden:
N	3,08	3,24% .

2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyridin
(nach Formel I, O]X=N, R=NO_2).

Diese Base wird leicht durch Behandeln des entsprechenden Pyryliumeisensalzes in alkoholischer Aufschlämmung mit gasförmigem Ammoniak erhalten, bis mit verdünnter Schwefelsäure keine Fluorescenz mehr auftritt. Die vom Eisenschlamm mit verdünnter Salzsäure befreite Base wird aus Benzol–Ligroin in farblosen Nädelchen vom Schmp. 141—142° erhalten. Die Base ist diazotierbar.

0,1776 g gaben 11,9 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,96	7,93% .

Pikrat. Bildet warzenförmige gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 184°.

0,2073 g gaben 21,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{19}O_9N_5$:		Gefunden:
N	12,05	12,31% .

[1]) Über die Formulierung der Pseudobase vgl. W. Dilthey u. Th. Böttler, Ber. 52, 2040 (1919).

Perchlorat. Schwach gelbliche Kryställchen. Schmp. 176°. Die Überchlorsäure wurde titrimetrisch bestimmt.

0,2057 g verbrauchten 4,58 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6N_2Cl$:		Gefunden:
$HClO_4$	22,2	22,4 %.

2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin (nach Formel I, O]X=N, R=NH_2).

5 g Nitropyridinbase versetzt man in alkoholischer Suspension mit 13 g Zinnchlorür und allmählich mit 10 ccm rauchender Salzsäure. Nach einstündigem Kochen versetzt man mit viel Wasser und behandelt den Niederschlag zur Entfernung des Zinns mit starker Natronlauge. Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmp. 151°. Ausbeute 3,5 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Base kaum merkbare, blauviolette Fluorescenz.

0,1382 g gaben 9,9 ccm N bei 16° und 768 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2$:		Gefunden:
N	8,7	8,55 %.

Benzoylderivat. Aus Benzol umkrystallisiert farblose, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 224—225°.

0,1401 g gaben 8,2 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}ON_2$:		Gefunden:
N	6,58	6,87 %.

Dipikrat des 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridins (entspr. Formel IXa).

Aus alkoholischer Lösung gelbe Nädelchen vom Schmp. 207°.

0,2692 g verbrauchten 6,86 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_{14}N_8$:		Gefunden:
Pikrinsäure	58,7	58,38 %.

Monoperchlorat (Formel IXb). Die alkoholische Lösung der Base wird nach Zugabe von 1 Mol. Überchlorsäure mit Wasser versetzt, wobei das Salz ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man gelbe Nädelchen vom Schmp. 235°.

0,2296 g verbrauchten 5,4 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
$HClO_4$	23,76	23,81 %.

Diperchlorat (Formel IXa). Die mit Alkohol angeschlämmte Base wird mit viel 70 prozent. Überchlorsäure bis zur Lösung versetzt. Der nach einiger Zeit ausgefallene Niederschlag wird noch einmal der gleichen Operation unterzogen. Man erhält fast farblose Nädelchen vom Schmp. 170—171°.

0,1438 g verbrauchten 5,5 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_8N_2Cl_2$:		Gefunden:
$HClO_4$	38,4	38,3 %.

Kondensation von m-Nitrobenzalacetophenon mit Acetophenon zu 4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyryliumchlorid–Eisensalz (nach Formel II, R=NO_2).

Zur Darstellung dieses Salzes folgt man der oben für das α-Nitrophenylderivat gegebenen Vorschrift. Man erhält gelbe längliche Tafeln vom Schmp. 237—238°. Ausbeute 35% der Theorie. In verdünnter Schwefelsäure zeigt sich grüne Fluorescenz.

0,1673 g gaben 0,1718 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_3NCl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	25,7	25,4 %.

Pseudobase. Aus der Acetonlösung des Eisensalzes erhält man mit sehr viel Wasser, dem etwas Natriumacetat zugegeben ist, einen durch Eisenhydroxyd braun gefärbten Niederschlag, dem man das Eisen durch Zusatz von ganz verdünnter Salzsäure entzieht. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet die Pseudobase gelbliche Nädelchen vom Schmp. 135°. In verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) zeigt sich grüne Fluorescenz. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1537 g gaben 0,4181 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_4N$:		Gefunden:
C	74,4	74,2 %
H	4,6	4,7 „ .

Pikrat. Aus Eisessig rötlichgelbe, warzenförmig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 248°.

0,1559 g gaben 13,1 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{18}O_{10}N_4$:		Gefunden:
N	9,6	9,7 %.

Perchlorat. Dieses wird aus voranstehender Pseudobase mit Überchlorsäure erhalten. Man kann es jedoch auch direkt

erhalten, indem man äquimolekulare Mengen von Acetophenon und Nitrobenzalacetophenon in Acetanhydridlösung nach Zusatz von 5—6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure etwa 20 Stunden auf 50—60° erwärmt, dann mit 70% Überchlorsäure versetzt und durch Äther das Perchlorat ausfällt. Aus Aceton–Äther dunkelgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 268°.

0,1602 g gaben 0,0495 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_7NCl$:		Gefunden:
Cl	7,8	7,65%.

4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyridin (nach Formel II, O]X=N, R=NO_2).

Aus dem entsprechenden Pyryliumeisensalz mit Ammoniak, siehe oben. Aus einer Mischung von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 150—151°. Ausbeute 80% der Theorie.

0,187 g gaben 13,3 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,96	8,16%.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmp. 188°.

0,2138 g verbrauchten 3,7 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{29}H_{19}O_9N_5$:		Gefunden:
$C_6H_3O_7N_3$	39,4	39,6%.

Perchlorat. Aus benzolhaltiger alkoholischer Lösung der Base mittels Überchlorsäure fast farblose dünne Nadeln vom Schmp. 271—272°.

0,2002 g verbrauchten 4,5 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6N_2Cl$:		Gefunden:
$HClO_4$	22,2	22,6%.

4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyridin (nach Formel II, O]X=N, R=NH_2).

3 g der Nitropyridinbase werden in alkoholischer Aufschlämmung mit 8 g Zinnchlorür und 6 g rauchender Salzsäure eine Stunde gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Auslaugen des Zinns mit Natronlauge krystallisiert man aus Alkohol um und erhält fast farblose, feine Prismen vom Schmp. 168 bis 169°. Gibt in konzentrierter Schwefelsäure violette Fluorescenz. Ausbeute 2,2 g.

0,1573 g gaben 12,3 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{18}N_2$:		Gefunden:
N	8,7	9,02 %.

Dipikrat. Aus alkoholischer Lösung der Base mit Pikrinsäure. Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Schmp. 209°.

0,2404 g verbrauchten 6,14 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_{14}N_8$:		Gefunden:
$C_6H_3O_7N_3$	58,7	58,5 %.

4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyryliumdiperchlorat (nach Formel II, R=NH_2).

2 g m-Aminobenzalacetophenon[1]) und 1,1 g Acetophenon werden in üblicher Weise in 10 ccm Acetanhydrid mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch 20stündiges Erwärmen auf 50—60° kondensiert. Man fällt mit Überchlorsäure im Überschuß und krystallisiert das Perchlorat aus Alkohol um. Schmp. 281—282°. Ausbeute nur 15% der Theorie. Zeigt in konzentrierter Schwefelsäure stark grünblaue Fluorescenz.

0,1691 g gaben 0,0912 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_9NCl_2$:		Gefunden:
Cl	13,5	13,3 %.

Pseudobase des 4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyryliumsalzes.

Das vorstehend beschriebene Perchlorat wird in Pyridin gelöst und mit der 20fachen Menge Wasser versetzt. An einem kühlen Ort scheidet sich die Base über Nacht in fast farblosen Nadeln ab. Schmp. 132—133°. Ausbeute fast quantitativ. Zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure grünblaue Fluorescenz. Ist an der Luft wenig beständig.

0,1869 g gaben 0,5526 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.
0,1601 g „ 5,8 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
C	80,9	80,66 %
H	5,6	5,75 „
N	4,15	4,2 „.

Hydrobromid. Leitet man in die alkoholische Lösung der Pseudobase Bromwasserstoff bis zur Sättigung, so erhält

[1]) H. Kaufmann u. H. Burckhardt, Ber. 46, 3812 (1914).

man goldgelbe Nadeln, die aus HBr-haltigem Alkohol umgelöst werden können. Sie zersetzen sich oberhalb 290° langsam, ohne zu schmelzen.

0,1502 g gaben 0,3577 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2NBr$:		Gefunden:
C	65,4	64,97 %
H	4,78	4,98 „ .

Dipikrat (Formel IVa), Eine alkoholische Lösung der Pseudobase wird mit Pikrinsäure im Überschuß versetzt. Das braune Pikrat wird aus Eisessig bei Gegenwart überschüssiger Pikrinsäure umkrystallisiert. Braune Nädelchen vom Schmp. 232—233°. Fast unlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig.

0,1796 g gaben 0,3537 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.
0,1567 g „ 17,4 ccm N bei 24° und 762 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{23}O_{15}N_7$:		Gefunden:
C	53,8	53,73 %
H	2,97	3,41 „
N	12,6	12,8 „ .

Gelbes Monopikrat (Formel IVb). Eine benzolische Lösung von 1,5 Mol Pseudobase wird mit einer Lösung von 1 Mol Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Pikrat in mikroskopisch feinen gelben Nädelchen aus, die bei 230 bis 231° schmelzen. Sie sind in Eisessig und heißem Alkohol leicht löslich.

0,157 g gaben 0,3498 g CO_2 und 0,055 g H_2O.
0,1091 g „ 9,0 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_9N_4$:		Gefunden:
C	61,04	60,78 %
H	3,89	3,92 „
N	9,83	9,72 „ .

Rotes Monopikrat (Formel IVc). Zu einer Lösung von 1,5 Mol Pseudobase in Eisessig gibt man eine Eisessiglösung von 1 Mol. Pikrinsäure. Nach einiger Zeit beobachtet man ein Gemisch von roten und gelben Krystallen. Dies wird abgesaugt und mit warmem Alkohol so lange digeriert, bis alle gelben Krystalle in Lösung gegangen sind, während die roten bei nicht zu starkem Erwärmen zurückbleiben. Es sind wohlausgebildete braunrote Prismen mit violettem Glanz vom

Schmp. 236—237°, die man so in allerdings mäßiger Ausbeute erhält. In kochendem Alkohol lösen sie sich zwar auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch wieder ein Gemisch ab.

2,758 mg gaben 0,23 ccm N bei 14° und 746 mm.[1])

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_8N_4$:		Gefunden:
N	10,1	9,74 %.

Leider reichte unser Material für eine gründlichere Untersuchung nicht aus, so daß die Möglichkeit eines Wassergehaltes in der Substanz nicht ausgeschlossen ist; auch konnten die Umwandlungsbedingungen des roten Pikrats in das gelbe nicht ermittelt werden.

2-(m-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat[2]) (Formel V).

Man kondensiert durch etwa 20stündiges Erwärmen 2,8 g Benzalacetophenon und 2 g m-Methoxyacetophenon in 10 bis 12 ccm Acetanhydrid nach Zusatz von 3—4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, gibt dann Überchlorsäure zu und fällt mit Äther. Aus Alkohol umkrystallisiert gelbe Nädelchen vom Schmp. 194°. Ausbeute 1,4 g.

0,2132 g verbrauchten 4,9 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:
$HClO_4$	22,9	23,1 %.

2-(m-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (Formel VII).

Entweder durch Entmethylieren der entsprechenden Methoxyverbindung oder durch direkte Kondensation von Chalkon und m-Oxyacetophenon, wie oben. Aus Alkohol feine gelbe Nädelchen vom Schmp. 193—194°. Zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure schwach blaugrüne Fluorescenz.

0,2205 g gaben 0,0766 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,35	8,6 %.

---

[1]) Analyse der „Feinchemie G. m. b. H." Tübingen.

[2]) Vgl. auch W. Dilthey u. Chr. Bloss, a. a. O.

2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat[1]) (Formel VI).

Aus Chalkon und p-Methoxyacetophenon. Gelbrote Prismen vom Schmp. 235—236°.

0,1973 g gaben 0,0646 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,08	8,1 % .

2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat[1]) (Formel VIII).

Durch Entmethylieren entsprechender Methoxyverbindung. Goldgelbe Prismen vom Schmp. 278—280°.

0,1573 g verbrauchten 3,65 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,35	8,25 % .

[1]) Ber. 52, 1195 (1919).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Über die Anlagerung von Azodicarbonsäureester an aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von

R. Stollé und **G. Adam.**

(Eingegangen am 22. August 1925.)

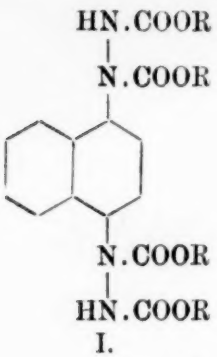
R. Stollé und K. Leffler[1]) haben gezeigt, daß 2 Mol. Azodicarbonsäureester sich an Benzol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Abkömmlingen des p-Phenylendihydrazins anlagern. Bei Ausdehnung der Versuche auf andere Kohlenwasserstoffe ergab sich, daß Chlorwasserstoff in manchen Fällen das geeignetste oder überhaupt wirksame Kondensationsmittel ist, und daß weiter ein Zusatz von etwas Jod, z. B. bei Anlagerung von Azodicarbonsäureester an Diphenyl, Bedingung sein kann, so daß diese Kondensationsmittel in den nachstehend beschriebenen Fällen in Anwendung gebracht wurden.

Anlagerung von 2 Mol. Azodicarbonsäureester an einen aromatischen Kern tritt ein bei Naphthalin unter Bildung von Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäureester (I), während eine Azodicarbonsäureestergruppe an je einen aromatischen Kern tritt bei Diphenyl unter Bildung von p-Bis-[dicarboxalkylhydrazino]-diphenyl (II) und bei Fluoren unter Bildung von Bis-[dicarboxalkylhydrazino]-2,7-fluoren (III).

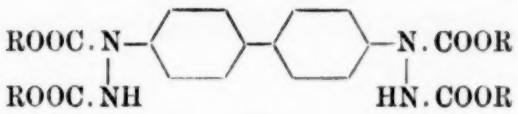
Anthracen und Phenanthren lagern nur ein Azodicarbonestermolekül an unter Bildung von Dicarboxalkylhydrazino-1-anthracen (IV) und Dicarboxalkylhydrazino-3-phenanthren (V).

---

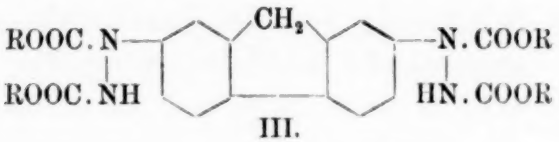
[1]) Ber. 57, 1061 (1924).



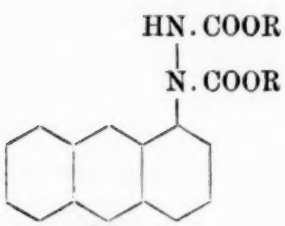
I.



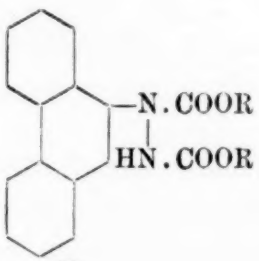
II.



III.



IV.



V.

Die Konstitution der entstehenden Verbindungen wurde jeweils nach Spaltung derselben mit Eisessig–Jodwasserstoffsäure durch die dabei entstehenden Aminoverbindungen festgestellt, indem Diamino-1,4-naphthalin, Benzidin, Diamino-2,7-fluoren, α-Anthramin und Amino-9-phenanthren gebildet wurden. Versuche, unter Abspaltung der Carboxalkylgruppen die entsprechenden, nicht substituierten Hydrazinoabkömmlinge zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen.

Beschreibung der Versuche.

Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylester (I).

Die Lösung von 2,6 g (20 mm) Naphthalin und 5,8 g (40 mm) Azodicarbonsäuredimethylester in einigen ccm trockenem Äther wurde nach Zusatz von einigen Körnchen Jod mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Der im Verlaufe von etwa 12 Stdn. gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen. Ausbeute etwa 4 g (10 mm). Die durch Umkry-

stallisieren aus Eisessig gewonnenen reinweißen Kryställchen schmelzen bei 250° unter Zersetzung.

0,1158 g gaben 0,2176 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,1024 g „ 11,45 ccm N bei 14° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8N_4$:		Gefunden:
C	51,45	51,27 %.
H	4,76	5,08 „
N	13,33	13,10 „ .

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, nicht in Benzol, leicht in heißem Eisessig löslich. Die wäßrige Aufschlämmung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze nach Zusatz von Natronlauge.

Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylester ist auch in der Hitze sehr beständig gegen Säuren, erleidet andererseits beim Erwärmen mit Alkalien leicht tiefergreifende Zersetzung.

Der nach dem gleichen Verfahren erhaltene Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäureäthylester (I) stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 234° unter Zersetzung schmelzende farblose Kryställchen dar und zeigt ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse.

0,3398 g gaben 34,25 ccm N bei 16,5° und 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{28}O_8N_4$:		Gefunden:
N	11,76	11,62 %.

Spaltung des Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylesters.

Die Lösung von einigen Grammen des Esters in einem Gemisch von gleichen Raumteilen Eisessig und starker Jodwasserstoffsäure (d 1,7) wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die sich beim Erkalten der dunkelbraun gefärbten Lösung abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und zur Darstellung des Benzoylderivats sofort mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt. Die flockige Ausscheidung wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, getrocknet und aus Tetralin umkrystallisiert. Weiße Nädelchen, die bei 276° unter Dunkelrotfärbung schmelzen.

0,3113 g gaben 21,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,66	7,48 %.

Nicht in Wasser, Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, mäßig in heißem Tetralin und Nitrobenzol löslich.

Das so gewonnene Dibenzoylderivat des Naphthylen-1,4-diamins wurde als solches auch durch Übereinstimmung in den Eigenschaften und dem Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem durch Benzoylierung von Naphthylen-1,4-diaminsulfat nach Schotten-Baumann erhaltenen Präparat gekennzeichnet.

p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyl (II).

Ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 3,1 g (20 mm) Diphenyl und 5,8 g (40 mm) Azodicarbonsäuredimethylester wurde nach Zusatz einiger Körnchen Jod mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Der im Verlaufe von etwa 48 Stdn. gebildete Krystallbrei wurde mit Alkohol angerührt, abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Kryställchen, die bei 246° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute durchschnittlich etwa 2,7 g (6 mm).

0,0940 g gaben 0,1868 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.
0,2015 g „ 22,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
C	53,80	54,15 %
H	4,95	5,37 „
N	12,55	12,49 „ .

Nicht in Wasser, Äther, Benzol, sehr schwer auch in der Hitze in Alkohol, leichter in heißem Eisessig löslich. Die wäßrige Aufschlämmung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Kochen erst nach Zusatz von Natronlauge. Selbst stundenlanges Kochen des Anlagerungsproduktes mit starker Salzsäure bewirkt keine Veränderung.

Der entsprechende Äthylester (II) wurde nach dem gleichen Verfahren dargestellt und stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, weiße, unter Zersetzung bei 195° schmelzende Kryställchen dar.

0,2162 g gaben 21,0 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_8N_4$:		Gefunden:
N	11,16	11,28 %.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol, leicht in der Hitze in Eisessig löslich. Auch der Äthylester reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze erst auf Zusatz von Natronlauge.

Spaltung des p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyls.

Dieselbe wurde wie die des 1,4-Naphthylendihydrazintetracarbonsäuremethylesters durch Erhitzen mit Eisessig–Jodwasserstoffsäure erzielt. Das zunächst in Form des jodwasserstoffsauren Salzes herausgearbeitete Benzidin wurde zum Teil mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das bei 356° schmelzende Dibenzoylbenzidin[1]), andererseits durch Schütteln mit Benzaldehyd in die in gelben Blättchen krystallisierende Benzylidenverbindung[2]) vom Schmp. 231° übergeführt; beide Verbindungen wurden als solche durch Eigenschaften und Schmelzpunktsbestimmung von Mischproben gekennzeichnet.

Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,7-fluoren (III) wurde nach dem für die Darstellung des p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyls angegebenen Verfahren gewonnen. Ausbeute aus 3,3 g (20 mm) Fluoren und 5,8 g (40 mm) Azodicarbonsäuredimethylester etwa 3,5 g (8 mm). Weiße Nädelchen aus Methylalkohol, die bei 200° schmelzen.

0,0678 g gaben 0,1372 CO_2 und 0,0320 g H_2O.
0,2030 g „ 22,3 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_8N_4$:		Gefunden:
C	55,00	55,25 %
H	4,81	5,24 „
N	12,23	12,25 „ .

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer in der Hitze in Alkohol, leicht in heißem Eisessig löslich. Die wäßrige Aufschlämmung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen erst auf Zusatz von Natronlauge. Der Ester liefert beim Erwärmen mit Natronlauge eine gelblich gefärbte Lösung.

Das entsprechend aus Fluoren und Azodicarbonsäurediäthylester (III), aber in sehr schlechter Ausbeute, gewonnene Bis-[dicarboxäthylhydrazino]-2,7-fluoren stellt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 152° dar und zeigt bis auf die größere Löslichkeit in heißem Alkohol die gleichen Eigenschaften, wie der Methylester.

---

[1]) Ber. **35**, 1969 (1902).
[2]) Ber. **11**, 832 (1878); Ann. Chem. **258**, 375 (1890).

0,1573 g gaben 15,6 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{30}O_8N_4$:		Gefunden:
N	10,90	11,12 %.

Spaltung des Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,7-fluorens.

Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Eisessig–Jodwasserstoff durchgeführt. Die wäßrige Lösung des so gewonnenen jodwasserstoffsauren Salzes des 2,7-Diaminofluoren lieferte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weißen, krystallinischen Niederschlag des schwerlöslichen 2,7-Diaminfluorensulfats und auf Zusatz von Ammoniak eine Ausscheidung, die die Farbreaktionen des 2,7-Diaminofluorens[1]) (blaue Färbungen bzw. Niederschläge mit Lösungen von rotem Blutlaugensalz oder Chlorkalk) zeigte. Das aus dem jodwasserstoffsauren Salz nach Schotten-Baumann dargestellte Dibenzoyldiamino-2,7-fluoren krystallisiert aus Nitrobenzol in weißen Kryställchen vom Schmp. 324°.

0,1516 g gaben 9,7 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:
N	6,94	7,16 %.

Nicht in Wasser und Äther, sehr schwer in der Hitze in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in heißem Nitrobenzol löslich; krystallisiert aus heißem Eisessig in feinen Nädelchen.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem zum Vergleich aus 2,7-Diaminofluoren[2]), welches aus 2,7-Dinitrofluoren gewonnen war, dargestellten Dibenzoylderivat sank nicht.

Das gleicherweise noch unbekannte Dibenzylidendiamino-2,7-fluoren wurde durch Schütteln einer mit etwas Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung des bei der Spaltung erhaltenen jodwasserstoffsauren Salzes mit Benzaldehyd gewonnen und einwandfrei durch Vergleich mit der aus auf oben angegebene Weise dargestelltem 2,7-Diaminofluoren erhaltenen Benzylidenverbindung gekennzeichnet. Aus Alkohol ockergelbe Kryställchen, die bei 248° unter Dunkelbraunfärbung schmelzen.

---

[1]) Ann. Chem. **203**, 101 (1880).

[2]) Chem. Zentralbl. **1915**, II, 277.

0,2170 g gaben 15,2 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{30}N_2$:		Gefunden:
N	7,53	7,76 %.

Nicht in Wasser, sehr schwer in Äther und heißem Alkohol, etwas besser in der Hitze in Nitrobenzenzol löslich.

Dicarboxymethylhydrazino-1-anthracen (IV)

wurde aus Anthracen und überschüssigem Azodicarbonsäuredimethylester bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in Äther unter Zusatz von etwas Jod erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Eisessig schwach grünlich gefärbte Kryställchen, die bei 265° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

0,1050 g gaben 0,2578 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,2052 g „ 15,9 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
C	66,69	66,96 %
H	4,94	5,34 „
N	8,64	8,72 „ .

Nicht in Wasser, wenig in Äther und heißem Alkohol, mäßig in heißem Eisessig löslich, wobei intensiv violette Fluorescenz wahrnehmbar ist.

Der Ester löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die nach kurzer Zeit in Schmutzigviolett übergeht. Die wäßrige Aufschlämmung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen nach Zusatz von Natronlauge.

Das unter den gleichen Bedingungen aus Anthracen und überschüssigem Azodicarbonsäurediäthylester gewonnene Dicarboxäthylhydrazino-1-anthracen (IV) stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, schwach grünlich gefärbte Kryställchen, die bei 241° unter Zersetzung schmelzen, dar und zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften wie die Carboxymethylverbindung. Auch hier ist die Ausbeute fast quantitativ.

0,2063 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:
N	7,96	8,14 %.

Spaltung des Dicarboxymethylhydrazino-1-anthracens.

Dasselbe lieferte, mit Eisessig–Jodwasserstoffsäure 1 bis 2 Stunden erhitzt, das jodwasserstoffsaure Salz des α-Anthramins

(Amino-1-anthracen), allerdings in schlechter Ausbeute. Die alkoholische Lösung desselben schied beim Versetzen mit wäßrigem Ammoniak goldgelbe Blättchen aus, die bei etwa 120° stark zu schrumpfen beginnen und unscharf bei 130° schmelzen. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem nach Ilie J. Pisovschi[1]) aus α-Anthrol und Chlorcalciumammoniak dargestellten Präparat sank nicht.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde eine Probe des durch Spaltung gewonnenen α-Anthramins durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, grünliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 198°, wie H. Dienel[2]) angibt, darstellen.

Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthren (V).

Die durch Zusammenlagerung von 5,3 g (30 mm) Phenanthren und 5,1 g (35 mm) Azodicarbonsäuredimethylester mit trockenem Chlorwasserstoff unter Zusatz von etwas Jod gewonnene glasartig erstarrte Masse wurde mit Äther behandelt. Das sich nach und nach ausscheidende Krystallpulver wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Ganz schwach violett fluorescierende, weiße Kryställchen vom Schmp. 214°. Ausbeute im Durchschnitt etwa 2,5 g (8 mm).

0,0942 g gaben 0,2308 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.
0,2010 g „ 15,8 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
C	66,69	66,81 %
H	4,94	5,31 „
N	8,64	8,86 „.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol, leicht in der Hitze in Eisessig löslich. Die Lösungen fluorescieren intensiv violett. Die wäßrige Aufschlämmung des Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthrens reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen erst auf Zusatz von Natronlauge.

---

[1]) Ber. 41, 1434 (1908), vgl. auch Ber. 38, 2865 (1905).
[2]) Ber. 38, 2866 (1905).

Dicarboxäthylhydrazino-9-phenanthren (V)

wurde aus Phenanthren und Azodicarbonsäurediäthylester gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Kryställchen dar, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 158° schmelzen. Ausbeuten, Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften entsprechen ungefähr denen des Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthrens.

0,2330 g gaben 17,3 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden:
N 7,96	8,21 %.

Spaltung des Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthrens.

Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Eisessig–Jodwasserstoffsäure durchgeführt und ergab das jodwasserstoffsaure Salz des Amino-9-Phenanthrens in gelblichen Kryställchen, die bei etwa 295° schmelzen. Das aus der alkoholischen Lösung desselben durch Fällung mit wäßrigem Ammoniak in weißen Krystallen gewonnene Amino-9-phenanthren wurde als solches durch den Schmp. 132°, auch den einer Mischprobe, und die Eigenschaften gekennzeichnet, außerdem durch Überführung in das Benzoylderivat. Letzteres, durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Amino-9-phenanthrens mit Natronlauge und Benzoylchlorid gewonnen, stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne weiße Nädelchen dar, die Schmelzpunkt (199°) und Eigenschaften, wie im Schrifttum[1]) angegeben, zeigen.

0,2438 g gaben 10,7 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 4,72	4,96 %.

Der Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem nach der Vorschrift von E. Schmidt und M. Strobel (a. a. O.) dargestellten Vergleichspräparat lag gleicherweise bei 199°.

Heidelberg, 22. August 1925.

---

[1]) Ber. 34, 1466 (1901).

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

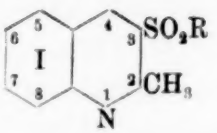
β-Ständige o- und p-Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff.

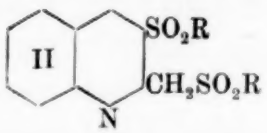
Von

J. Tröger und **C. Brohm.**

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Durch die Arbeiten von J. Tröger und W. Menzel[1]) einerseits und von J. Tröger und K. v. Seelen[2]) andererseits ist gezeigt, daß in β-ständigen Arylsulfonchinaldinderivaten vom Typus I und II der β-ständige SO_2R-Rest weder durch

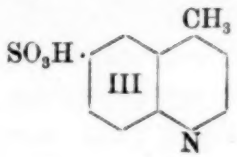




Schmelzen mit KOH noch durch Erhitzen mit starker HCl unter Druck abgespalten werden kann, während in den Verbindungen vom Typus II der α-ständige Rest SO_2R durch Salzsäure unter Druck eliminiert wird. Durch das letztgenannte Verhalten haben die an zweiter Stelle genannten Autoren bei Chinaldinderivaten vom Typus II, die nach der bekannten Friedländerschen Chinolinsynthese bereitet und deren Radikale in den beiden SO_2R-Gruppen verschieden waren, entscheiden können, welcher von den SO_2R-Resten in α- oder β-Stellung eingetreten war. Ebenso widerstandsfähig wie gegen Basen und Säuren sind aber auch Verbindungen vom Typus I gegen Oxydationsmittel. Das α-ständige CH_3 ist weder als solches, noch nach Einführung eines Aldehydrestes zu oxy-

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 188, (1921).
[2]) Dies. Journ. [2] **105**, 208 (1922).

dieren, während dies doch nach E. Jacobson und C. L. Reimer[1]) beim Benzalchinaldin möglich ist. Diese große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, die schon J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) bei den Aldehydkondensationsprodukten von β-arylsulfonierten Chinaldinen beobachteten, muß entschieden der β-ständigen SO_2R-Gruppe zugeschrieben werden. Daß ein S-haltiger Rest die Widerstandsfähigkeit einer im Pyridinkern stehenden Methylgruppe gegen Oxydationsmittel steigern kann, lehrt die Tatsache, daß in einer Lepidin-6-sulfosäure (III) die γ-ständige Methylgruppe erst dann oxydabel



wird, wenn man einen Aldehydrest einführt, also für eine Doppelbindung sorgt. Zu einer ähnlichen Beobachtung kamen neuerdings auch E. Besthorn und B. Geisselbrecht[2]), die aus einer Chinaldin-β-sulfosäure die CH_3-Gruppe beseitigen konnten, wenn sie die entsprechende Benzalverbindung in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oxydierten. Nachdem so durch alte und neue Versuche die große Haftfestigkeit des SO_2R-Restes in den Verbindungen vom Typus I und II erkannt war, mußte es auffallen, wie leicht sich dieser Rest bei Einwirkung von nascierendem Wasserstoff beseitigen läßt. Gerade bei den in dieser Arbeit untersuchten Anisolsulfon- und Phenetolsulfonderivaten ließ sich die Abspaltung des β-ständigen Restes besonders leicht an der Flüchtigkeit des als Spaltungsprodukt auftretenden Methoxy- oder Äthoxythiophenols bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff erkennen. Anfangs glaubten wir durch langsames Eintragen von Zinn in die salzsaure Lösung des Chinaldinderivates die Umsetzung zu begünstigen. Diese Ansicht hat sich als falsch erwiesen, im Gegenteil, je stürmischer die Wasserstoffentwicklung von vornherein einsetzt, um so glatter verläuft die reduzierende Spaltung. Das Wesentlichste ist hierbei die Beschaffenheit des Zinns, das am besten als Blattzinn (ein Präparat,

[1]) Ber. **16**, 2602 (1883).
[2]) Ber. **53**, 1017 (1920).

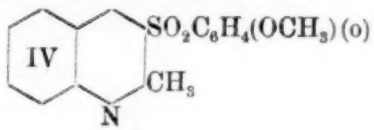
das im Handel bezogen war, als Zinn geliefert wurde, ohne doch Stanniol zu sein) sich bewährte. Anfangs wurde die Beschaffenheit des angewandten Zinns nicht genügend berücksichtigt und so kam es, daß die gleiche reduzierende Spaltung beim β-Benzolsulfonchinaldin, die zu Thiophenol führen mußte, dasselbe am Geruch wohl erkennen ließ, ohne daß merkliche Mengen des Thiophenols mit Wasserdampf abgeblasen werden konnte. Dieser so zu sagen negative Ausfall des Versuchs, den wir anfangs dem Radikal C_6H_5 zuschoben, lag an einer ungenügenden Reduktionskraft des Zinns, die man, wie spätere Versuche gelehrt, noch wesentlich durch Zusatz eines Katalysators (einige Tropfen Kupfersulfatlösung) steigern kann. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsreihen gehen die Thiophenolderivate relativ glatt über, sobald man während der Einwirkung von Zinn in die salzsaure Lösung gleichzeitig Wasserdampf einleitet. Zur Identifizierung wurden sie dem Destillat mit Äther, letzterem mit Natronlauge entzogen, dann durch Eintragen von gepulvertem Jod in die alkalische Lösung als Disulfide abgeschieden und durch den Schmelzpunkt identifiziert. Durch Wägung des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Disulfides konnten bis zu 87 % des sauren Spaltungsproduktes ermittelt werden. Neben dem abgespaltenen Thiophenolderivat entsteht als zweites Spaltungsprodukt das Tetrahydrochinaldin, das zum größten Teil, wie inzwischen ausgeführte Reduktionsversuche lehren, ein im Pyridinkern tetrahydriertes Chinaldin ist, während nur eine geringe Menge davon ein Bzl.-Tetrahydrochinaldin bildet. Wird in ein Chinaldinderivat vom Typus I ein Aldehydrest eingeführt, so bleibt dieser bei der Reduktion haften, nimmt aber 2 H-Atome auf, während der β-ständige SO_2R-Rest verschwindet. Auf diese Weise konnte bei der reduzierenden Spaltung des β(o)-Anisolsulfon-α-benzalchinaldins als saures Spaltungsprodukt o-Methoxythiophenol und als basisches, mit Wasserdampf gleichfalls flüchtiges Spaltungsprodukt, das von Grabski[1]) schon beschriebene Tetrahydrostilbazolin $C_9H_9NH(CH_2.CH_2C_6H_5)$ erhalten werden. Die Bereitung von Chinophtalonen, wie sie J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) bei β-arylsulfonierten

[1]) Ber. 35, 1958 (1902).

Chinaldinen erhalten haben, stieß in der vorliegenden Arbeit auf Schwierigkeiten, so daß von Reduktionsversuchen mit diesen Verbindungen abgesehen werden mußte.

Experimenteller Teil.

β(o)-Anisolsulfonchinaldin, $C_{17}H_{15}NO_3S$ (Formel IV), entsteht, wenn man äquivalente Mengen von o-Amidobenzaldehyd [1])



und o-Anisolsulfonaceton [2]) in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach kurzem Erhitzen bräunt sich die Lösung und scheidet nach vollendeter Umsetzung bei genügend konzentrierter Lösung beim längeren Stehen die Base in reichlicher Menge ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man derbe, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 159°, die in heißem Alkohol leicht, schwerer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Wasser sind:

I. 0,1525 g gaben 0,3660 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
II. 0,2868 g „ 10,75 ccm N bei 16° und 750 mm.
III. 0,1508 g „ 0,1115 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	65,16	65,47	—	—	%
H	4,82	4,83	—	—	„
N	4,47	—	4,29	—	„
S	10,24	—	—	10,15	„ .

Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}NO_3S.HCl$. In Form weißer feiner Nadeln erhält man dieses Salz, wenn man die Base in wenig 25 prozent. Salzsäure löst, die Lösung mit heißem Wasser verdünnt und dann erkalten läßt. Die Säure ist nur locker ge-

---

[1]) Der o-Amidobenzaldehyd wurde nach Friedländer [Ber. **15**, 2572 (1882)] unter Berücksichtigung der von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) gegebenen Maßregeln bereitet.

[2]) J. Tröger u. O. Beck, dies. Journ. [2] **87**, 293 (1913).

bunden und wird beim längeren Erhitzen des trockenen Salzes auf 105° abgespalten.

0,2028 g gaben 0,0829 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,24	10,40 %

Nitrat, $C_{17}H_{15}NO_3S.HNO_3$, wird beim sehr langsamen Abkühlen einer Lösung der Base in heißer Salpetersäure (25 prozentig) in farblosen, derben einseitigen Balken erhalten, die beim Erhitzen auf 105° sich unter Gelb- und Braunfärbung zersetzen.

0,2043 g gaben 13,5 ccm N bei 22° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,45	7,47 %.

Sulfat, $C_{17}H_{15}NO_3S.H_2SO_4$. Die Darstellung dieses sauren Sulfates bietet gewisse Schwierigkeiten. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man zwar gut krystallisierende Produkte, aber, infolge von hydrolytischer Spaltung, kein einwandfreies Sulfat. Bei Benutzung von 5 prozent. Schwefelsäure enthielt das vermeintliche Salz 19 %, 19,32 % und 19,30 % H_2SO_4, bei Anwendung von 10 prozent. Schwefelsäure 20,37 und 20,15 % H_2SO_4, während für obige Formel 23,84 % verlangt wird. Da bei 25 prozent. H_2SO_4 die Krystalle, wahrscheinlich infolge anhaftender Säure, einen zu hohen Schwefelsäuregehalt zeigten, so wurde zur Bereitung des Sulfates die Base in wenig Alkohol und wenig H_2SO_4 (25 prozentig) gelöst und die heiße Lösung mit der gleichen Säure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim langsamen Erkalten schieden sich dann schwach gelbliche, durchsichtige, vierseitige Prismen ab, die scharf abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und zwischen Fließpapier abgetrocknet wurden.

I. 0,2262 g gaben 0,1288 g $BaSO_4$.
II. 0,2057 g „ 0,1170 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Angelagerte H_2SO_4	23,84	23,92	23,90 %.

Zur Analyse diente eine ammoniakalische Digestion des Salzes. Das saure Sulfat ist in Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure leichter löslich. In kaltem

Alkohol ist die Löslichkeit des Salzes größer als die der freien Base. Bei 105° ist es beständig, Zersetzung tritt erst gegen 200° ein.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{15}NO_3S)_2H_2PtCl_6$, aus der Lösung der Base in heißer Salzsäure (12,5%) mit Platinchlorid in goldgelben, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen mit zugespitzten Enden erhalten. In heißem verdünnten Alkohol leicht löslich, bei 105° beständig, Zersetzung erfolgt erst gegen 230°.

0,2451 g gaben 0,0461 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,83	18,81 %.

Oxydationsversuche mit dem β(o)-Anisolsulfonchinaldin. Es bestand die Möglichkeit, daß CH_3 bei der Oxydation in COOH überging, eventuell dann die gebildete Säure CO_2 abgab, dann hätte ein bisher noch unbekannter Repräsentant eines β-arylsulfonierten Chinolins entstehen können. Auch an eine Aufspaltung des Pyridin- bzw. Benzolringes war bei einer Oxydation zu denken. Alles dies trat aber nicht ein. In Eisessiglösung gab die Base bei 45° mit Eisessig–Chromsäuremischung nach längerem Stehen zwar eine grüne Lösung, doch wurde bei der Aufarbeitung vorwiegend nicht angegriffenes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Oxydation mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure verschiedenster Konzentration, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, schien in der Hauptsache bis auf geringe Mengen das Ausgangsmaterial vollkommen zu zerstören. Nicht günstiger verliefen, wie weiter gezeigt werden wird, die Oxydationsversuche, die mit der Äthyliden-, Benzyliden- und Cinnamylidenverbindung der obigen Base ausgeführt sind.

Reduktion des β(o)-Anisolsulfonchinaldins. Nach zahlreichen, in der verschiedensten Weise modifizierten Reduktionsversuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. Man löst die Base in der etwa 5fachen Menge rauchender Salzsäure in der Wärme, gibt dann die gleiche Menge 25prozentiger Salzsäure und genügend Zinn[1]) hinzu, erhitzt auf freiem Feuer und treibt durch gleichzeitiges Einleiten von

[1]) Die Beschaffenheit des Zinns ist ausschlaggebend. Bei diesen Versuchen wurde fein geraspeltes Zinn benutzt, während bei neueren Versuchen eine Art Blattzinn Verwendung findet.

Wasserdampf das mit diesem flüchtige Mercaptan über. Man destilliert über, bis das anfangs dickmilchige Destillat klar übergeht. Durch erneute Zugabe von Zinn und Salzsäure kann man feststellen, ob die Reduktion beendet, da, wenn dies nicht der Fall gewesen, beim wiederholten Erhitzen weitere Mengen von Mercaptan sich übertreiben lassen. Schon durch seinen mercaptanähnlichen Geruch und durch seine Löslichkeit in Natronlauge gab sich das Destillat als ein Thiophenolderivat zu erkennen. Es handelt sich um das von Gattermann[1]) beschriebene o-Methoxythiophenol, $C_6H_4(OCH_3)SH$-1,2. Am besten identifiziert man diese Verbindung, indem man sie in das gut krystallisierende Disulfid, $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$, durch Oxydation überführt. Zu diesem Zwecke äthert man das Destillat aus, entzieht dem Äther mit verdünnter Natronlauge das Mercaptan, das man durch Eintragen von feingepulvertem Jod in die alkalische Lösung zum Disulfid oxydiert. Das nach einigem Stehen abgeschiedene Disulfid zeigte sowohl den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 120°, als auch die für diese Verbindung sonst noch beschriebenen Eigenschaften. Wird der salzsaure Destillationsrückstand alkalisch gemacht und von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen, so geht ein chinaldinähnlich riechendes Produkt über, in dem Chinaldin aber nicht vorlag, da ein bereitetes Platinsalz keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte, während das Platinsalz vom Chinaldin bei 226° schmilzt. Die Analyse des Pt-Salzes sowie der bei 118° schmelzenden Benzoylverbindung und die nach O. Döbner und W. v. Miller[2]) als charakteristischer Unterschied zwischen Chinaldin und Tetrahydrochinaldin mit Eisenchlorid auftretende Rotfärbung beweisen, daß in dem zweiten Spaltungsprodukt das Tetrahydrochinaldin vorliegt.

0,0782 g gaben 0,0218 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	27,72	27,88 % .

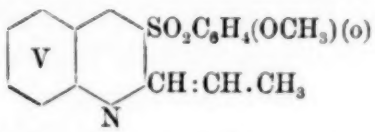
0,1137 g gaben 0,3380 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N.COC_6H_5$:		Gefunden:
C	81,23	81,08 %
H	6,82	6,78 „ .

[1]) Ber. 22, 1147 (1882). [2]) Ber. 16, 2467 (1883).

Um die schon früher angedeuteten Oxydationsversuche an Chinolinderivaten, welche in α-Stellung eine Seitenkette mit doppelter Bindung enthalten, anstellen zu können, sind die Kondensationsprodukte des β(o)-Anisolsulfonchinaldins mit verschiedenen Aldehyden bereitet worden.

Äthylidenverbindung des β(o)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{19}H_{17}NO_3S$ (Formel V). Wird genannte Base mit Par-



aldehyd und wenig Chlorzink 2 Stunden am Rückfluß auf 150° erhitzt, so besteht das Kondensationsprodukt nach dem Erkalten aus einer bräunlichen krystallinischen Masse, deren Reinigung sehr einfach sich vollzieht, wenn man dieselbe nach dem Zerreiben in wenig heißem Anilin löst und diese Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. In kurzer Zeit scheiden sich farblose, vierseitige, flach dachförmig zugespitzte Prismen vom Schmp. 216° ab, die in Alkohol und Aceton schwer, in Salzsäure leicht löslich sind.

0,2037 g gaben 0,5011 g CO_2 und 0,0966 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,23	67,09 %
H	5,05	5,31 „ .

Mit dieser Äthylidenverbindung ist die Oxydation der Seitenkette mit Salpetersäure (1,4) versucht worden. Mehrtägiges Erhitzen bei Wasserbadtemperatur führte einfach zum Nitrat.

Benzalverbindung des β(o)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{24}H_{19}NO_3S$. Wird die Base mit Benzaldehyd und einigen Körnchen Chlorzink 5 Stunden auf 140° erhitzt, so resultiert eine rotbraune sirupöse, beim Erkalten erstarrende Masse, die sich in einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure in der Wärme leicht löst und beim Erkalten der filtrierten Lösung winzig kleine gelbe Nadeln gibt. Beim Digerieren der letzteren mit Ammoniak entsteht die freie Base als weiße käsige Masse, die beim längeren Erhitzen mit Aceton am Rückfluß sich löst und beim Erkalten der Lösung in schön ausgebildeten, farblosen, abgeschrägten, vierseitigen Prismen

vom Schmp. 198° erhalten wird. In Aceton, Chloroform und Eisessig ist die Verbindung löslich, schwer in Alkohol, Äther und Salzsäure.

0,1426 g gaben 0,3756 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,79	71,88 %
H	4,77	4,75 „ .

Chlorhydrat, $C_{24}H_{19}NO_3S.HCl$, aus der heißen Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure beim langsamen Erkalten in gelben, sechsseitigen Tafeln erhalten. Verliert beim längeren Erhitzen auf 105°, allmählich unter Entfärbung seine gesamte Salzsäure. Zur Analyse diente die lufttrockene Substanz.

0,0863 g gaben 0,0276 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	8,33	8,13 % .

Der in Eisessiglösung mit der Benzalverbindung mittels Chromsäure ausgeführte Oxydationsversuch, der bei Wasserbadwärme stattfand, ließ ein saures Produkt nicht erkennen.

Reduktion der Benzalverbindung. Die Reduktion der Benzalverbindung vollzieht sich langsamer als die des Chinaldins, was in der Schwerlöslichkeit der Benzalverbindung in Salzsäure seinen Grund hat. Während der Einwirkung von Zinn und Salzsäure vermindert sich aber nach und nach die Suspension und bei erneuter Zugabe von Zinn und Säure kann man genau wie bei den früheren Versuchen das entstandene o-Methoxythiophenol mit Wasserdampf abblasen und in bekannter Weise identifizieren. Wird der saure Destillationsrückstand nach dem Alkalisieren mit einem kräftigen Dampfstrom abgeblasen, so geht ein gelbliches Öl über, das leicht in Salzsäure sich löst. Das Chlorhydrat aus diesem basischen Bestandteil konnte in Form von weißen Nadeln isoliert werden, die nach vorherigem Bräunen bei 210° schmolzen. Es handelt sich um das Chlorhydrat einer Verbindung, die F. v. Grabski[1]) durch Reduktion des Stilbazols, $C_9H_6N.CH:CHC_6H_5$, mit Natrium und absolutem Alkohol bereitet hat. Es liegt eine Hexahydroverbindung vor, die 4H-Atome am Pyridinkern und 2H-Atome an der ursprünglichen Doppelbindung aufgenommen

[1]) Ber. 35, 1958 (1902).

hat. Die Benzalverbindung des β(o)-Anisolsulfonchinaldins ist somit durch den nascierenden Wasserstoff in o-Methoxythiophenol und das Stilbazolin, $C_9H_{10}N.CH_2CH_2C_6H_5$, gespalten worden.

Cinnamylidenverbindung des β(o)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{26}H_{21}NO_3S$. Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man die genannte Base mit Zimtaldehyd und wenig Chlorzink 3 Stunden auf 140—150° erhitzt, die bräunliche dickflüssige Masse, die hierbei entsteht, in heißer alkoholischer Salzsäure löst, das in goldgelben Krystallen abgeschiedene Chlorhydrat durch Digerieren mit Ammoniak in die amorphe citronengelbe Base umsetzt und schließlich aus einem Alkohol-Acetongemisch krystallisiert. Man erhält so die Base in gelben, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 203°. In Aceton und Essigester ist sie leicht, in Alkohol und Äther schwerer löslich.

0,1380 g gaben 0,3695 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,02	73,01 %
H	4,95	5,10 „ .

Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte weder mit Eisessig–Chromsäure noch mit Salpetersäure ein Oxydationsprodukt gefaßt werden.

Zur Bereitung des p-Anisolsulfonchinaldins bedurfte es noch der Darstellung des Anisolsulfonacetons.

p-Anisolsulfonaceton, $CH_3COCH_2SO_2C_6H_4(OCH_3)$(p), wird aus p-anisolsulfinsaurem Natrium und Monochloraceton gewonnen. Flache, farblose, monokline Prismen, dachförmig zugespitzt, Schmp. 76,5°, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich.

0,1003 g gaben 0,1030 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	14,05	14,14 %.

Oxim, $CH_3.C(NOH)CH_2SO_2C_6H_4(OCH_3)$(p) farblose, vierkantige Nadeln, Schmp. 134°, in Alkohol leicht, in heißem Wasser schwer löslich.

0,1269 g gaben 6 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,76	5,31 %.

Phenylhydrazon, $CH_3.C(N:NHC_6H_5)CH_2SO_2C_6H_4(OCH_3)$ (p). Gelblichweiße, derbe, an den Enden unregelmäßig dachförmig abgeflachte Prismen, die beim längeren Liegen sich gelbbraun färben. Schmp. 140°.

0,1640 g gaben 13,25 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,80	9,05 %.

β (p)-Anisolsulfonchinaldin, $C_{17}H_{15}NSO_3$, analog der o-Verbindung aus p-Anisolsulfonaceton bereitet. Aus Alkohol in farblosen derben, flachen Prismen oder in feinen langen, an den Enden zugespitzten Balken vom Schmp. 122° erhalten.

0,2528 g gaben 10 ccm N bei 17,5° und 752 mm.
0,1546 g „ 0,1146 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,47	4,51 %
S	10,24	10,18 „ .

Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}NSO_3.HCl$, aus der Lösung der Base in 12,5 prozent. Salzsäure schnell krystallisierend, büschelförmig angeordnete, feine weiße Nadeln, in heißem Wasser sehr schwer löslich, leichter in angesäuertem Wasser. Bei 105°, längere Zeit erhitzt, verliert es seine gesamte Salzsäure. Es zeigt daher denselben Schmelzpunkt wie die Base (122°).

0,1515 g gaben 0,0620 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,42	10,41 %.

Nitrat, $C_{17}H_{15}NSO_3.HNO_3$, derbe, farblose Balken, die sich schon bei 105° zersetzen.

0,1185 g gaben 8 ccm N bei 26° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,44	7,45 %.

Sulfat, $C_{17}H_{15}NSO_3.H_2SO_4$, aus alkoholhaltiger, 25prozent. Schwefelsäure erhalten. Feine, farblose, zu Bündeln gelagerte, biegsame Nadeln. Bei 105° beständig, Zersetzung erfolgt erst bei 130°.

0,2211 g gaben 0,1258 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	23,84	23,90 %.

Zur Analyse diente die ammoniakalische Digestion, welche die angelagerte Schwefelsäure enthielt.

Goldsalz, $C_{17}H_{15}NSO_3.HAuCl_4$, erhält man, wenn man zu der Lösung des Chlorhydrates in salzsäurehaltigem Wasser Goldchlorid gibt, in Form goldgelber, durchsichtiger, monokliner Prismen, die bei 105° beständig sind und nicht scharf bei 183° unter Zersetzung und Bräunung schmelzen.

0,3538 g gaben 0,1065 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	30,18	30,10 %.

Reduktion des β(p)-Anisolsulfonchinaldins. Da die Base in Salzsäure leicht löslich ist, vollzog sich die Reduktion schnell mit guter Ausbeute. In der früher beschriebenen Weise reduziert, lieferte die Wasserdampfdestillation der sauren Lösung das p-Methoxythiophenol, $C_6H_4(OCH_3)SH$-1,4, dessen durch Oxydation mit Jod erhaltenes Disulfid bei 45° schmolz (Gattermann gibt den Schmp. 44—45° an). Eine quantitative Bestimmung dieses Disulfides ergab aus 1 g Ausgangsmaterial 0,3890 g Disulfid, entspr. 87,6 % Methoxythiophenol. Nach dem Alkalisieren wurde das Tetrahydrochinaldin mit Wasserdampf abgeblasen, dem Destillat mit Äther entzogen und ins Chlorhydrat verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde in die gut getrocknete ätherische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Die Menge des gewogenen Chlorhydrates betrug 0,4712 g auf 1 g Ausgangsmaterial. Dies würde 80,4 % Tetrahydrochinaldin entsprechen. Als Schmp. für das Chlorhydrat wurde 196° gefunden, übereinstimmend mit der Literaturangabe.

Benzalverbindung des β(p)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{24}H_{19}NO_3S$, analog der o-Verbindung gewonnen und über das citronengelbe Chlorhydrat gereinigt, wird die Base aus einer heiß gesättigten Anilinlösung durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol in feinen, farblosen, balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 200° erhalten. In Alkohol und Aceton ist die Base löslich, schwer in Ligroin.

0,1480 g gaben 0,3889 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,79	71,67 %
H	4,77	4,98 „.

Oxydationsversuche mit der Benzal- und der nachstehend beschriebenen Cinnamylidenverbindung sind unterlassen, nach-

dem entsprechende Versuche in der o-Reihe zu keinem Ergebnis geführt.

Cinnamylidenverbindung des β(p)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{26}H_{21}NO_3S$. Eine dickflüssige, dunkelbraune, in Alkohol leicht lösliche Masse wurde als Reaktionsprodukt erhalten, als die Chinaldinbase mit Zimtaldehyd und etwas Chlorzink 5 Stunden auf 160° erhitzt wurde. Auf Zusatz von rauchender Salzsäure zur alkoholischen Lösung entstanden braunrote Krystalle des Chlorhydrates. Die durch Digestion des Chlorhydrates mit Ammoniak frei gemachte Base wird aus Alkohol in derben, durchsichtigen, wetzsteinförmigen Krystallen vom Schmp. 149° erhalten.

0,1497 g gaben 0,4003 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,02	72,92 %
H	4,95	5,30 „.

Weitere Versuchsreihen erstrecken sich auf die β-Phenetolsulfonchinaldine, zu deren Darstellung das o-Phenetolsulfonaceton nötig, aber bisher noch nicht dargestellt war, während die p-Verbindung bereits bekannt ist.

o-Phenetolsulfonaceton, $CH_3COCH_2.SO_2C_6H_4(OC_2H_5)(o)$, aus Monochloraceton und o-phenetolsulfinsaurem Natrium bereitet, bildet es lange, seidenglänzende balkenförmige Nadeln, die in Alkohol und Äther löslich sind und bei 59° schmelzen.

I. 0,1613 g gaben 0,3226 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
II. 0,1566 g „ 0,1450 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	54,52	54,50	— %
H	5,82	5,89	— „
S	13,23	—	12,72 „.

Oxim, $C_{11}H_{15}NSO_4$, farblose, flache, monokline Prismen vom Schmp. 122°, die in Alkohol leicht, in heißem Wasser schwer löslich sind.

0,2044 g gaben 9,75 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,44	5,47 %.

β(o)-Phenetolsulfonchinaldin, $C_{18}H_{17}NO_3S$. Als o-Phenetolsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd in alkoholischer

Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge annähernd 6 Stunden erhitzt wurde, schied sich die Verbindung beim halbtägigen Stehen der erkalteten Flüssigkeit in nadelförmigen Krystallen in reichlicher Menge ab, weitere Mengen konnten dann noch aus der Mutterlauge erhalten werden: Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Base farblose, balkenförmige, an den Enden abgeschrägte Krystalle vom Schmp. 184°, die in Alkohol Äther und Eisessig löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

I. 0,1495 g gaben 0,3606 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
II. 0,2400 g „ 9 ccm N bei 16° und 754 mm.
III. 0,1529 g „ 0,1091 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	66,05	65,8	—	—	%
H	5,23	5,3	—	—	„
N	4,28	—	4,31	—	„
S	9,79	—	—	9,79	„.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}NO_3S.HCl$. Im Gegensatz zu den anderen, in dieser Arbeit behandelten Chinaldinbasen ist das o-Phenetolderivat in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Es diente deshalb zur Bereitung des Chlorhydrates rauchende Salzsäure (38prozent.), in der die Base gelöst wurde. Gibt man dann die gleiche Menge heißen Wassers hinzu und läßt langsam abkühlen, so scheiden sich farblose würfelförmige Krystalle aus, die in Wasser sehr schwer, in verdünntem, Salzsäure haltigem Alkohol leichter löslich sind. Bei 105° verlor das Salz nur etwa 3% an Gewicht infolge HCl-Abgabe, schmilzt bei 213° unter Bränuung, unterscheidet sich in diesem Punkte von den anderen beschriebenen Chlorhydraten, die bei 105° ihre ganze Salzsäure abgeben und dann den Schmelzpunkt der Base zeigen.

0,2012 g gaben 0,0796 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,03	10,07 %.

Nitrat, $C_{18}H_{17}NO_3S.HNO_3$, aus 25prozent. Salpetersäurelösung in flachen, vierseitigen, an den Enden abgeschrägten Prismen von schwach gelblicher Farbe erhalten, die sich bei 105° schon unter Bräunung zersetzen.

0,1549 g gaben 9,8 ccm N bei 20° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,17	7,4 %.

Sulfat, $C_{18}H_{17}NO_3S.H_2SO_4$, analog den anderen Sulfaten bereitet, bildet es zu Bündeln gelagerte, schwach gelbe, durchsichtige lange Nadeln mit zugespitzten Enden. Bei 105° beständig, schmilzt es gegen 186° unter Bräunung. (Base, Schmp. 184°.)

0,1990 g gaben 0,1094 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	23,06	23,10 %.

In dem Sulfat wurde nicht der Gesamt-S, sondern nur die angelagerte Schwefelsäure bestimmt.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{17}NO_3S)_2H_2PtCl_6$. Zur Gewinnung dieses Salzes wurde zu der Lösung der Base in gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Alkohol Platinchlorid gefügt. Vierseitige, schwach gelbe, durchsichtige Prismen, an den Enden dachförmig abgeflacht. Zersetzt sich gegen 178° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heißem verdünnten Alkohol.

0,1702 g gaben 0,0310 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,33	18,26 %.

Reduktion des o-Phenetolsulfonchinaldins. Die Reduktion ging infolge der geringen Löslichkeit der Base in Salzsäure nur langsam vor sich. Aus saurer Lösung ließ sich mit Wasserdampf das o-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$-1,2 als schwach gelbliches Öl übertreiben und wurde durch sein Disulfid (Schmp. 90°) als solches identifiziert.

Zur Darstellung des β(p)-Phenetolsulfonchinaldins diente das von J. Tröger und O. Beck[1]) schon beschriebene p-Phenetolsulfonaceton, zu dessen Charakterisierung das noch nicht bekannte Semicarbazon, $CH_3.C(N.NHCO.NH_2)CH_2SO_2C_6H_4(OC_2H_5)$(p), bereitet wurde. Dasselbe bildet feine weiße Nadeln, Schmp. 179°.

0,1033 g gaben 13,3 ccm N bei 17,5° und 743 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,04	14,5 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 293 (1913).

β(p)-Phenetolsulfonchinaldin, $C_{18}H_{17}NO_3S$, aus p-Phenetolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd gewonnen, krystallisiert es in farblosen, derben Balken vom Schmp. 113°, ist leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol löslich und leicht löslich im Gegensatz zur o-Verbindung in heißer, verdünnter Salzsäure.

0,2013 g gaben 8 ccm N bei 22° und 759 mm.
0,1530 g „ 0,1113 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,28	4,4 %
S	9,79	9,9 „ .

Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}NO_3S.HCl$, feine, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in heißem, schwach angesäuerten Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Verliert bei 105° alle Salzsäure und zeigt den Schmelzpunkt der Base.

0,2026 g gaben 0,0801 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,07	10,03 % .

Nitrat, $C_{18}H_{17}NO_3S.HNO_3$, aus 25prozent. Salpetersäure in flachen, vierseitigen Prismen mit abgeschrägten Enden erhalten. Bei 105° zersetzt es sich unter Gelb- und Braunfärbung und schmilzt allmählich dann bei 135°.

0,1675 g gaben 10 ccm N bei 24° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,17	6,9 % .

Sulfat, $C_{18}H_{17}NO_3S.H_2SO_4$, lange, farblose, balkenförmige Krystalle, bei 105° beständig, schmelzen bei 173° unter Braunfärbung (Base Schmp. 113°).

0,2350 g gaben 0,1299 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	23,06	23,22 % .

Auch in diesem Sulfate wurde nur die angelagerte Schwefelsäure bestimmt.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{18}H_{17}NO_3S)_2HgCl_4H_2$. Kocht man die Lösung der Base in 12prozent. Salsäure nach Zugabe von Quecksilberchlorid kurze Zeit, so scheidet die klare Lösung beim Erkalten filzige weiße Nadeln ab, die unter dem Mikroskop als Balken erscheinen. Das Salz ist in Wasser

und Salzsäure schwer, in Alkohol leicht löslich. Es ist bei 105° beständig und schmilzt bei 135°. Zur Analyse wurde das Salz mit Königswasser eingedunstet, mit heißem Wasser der Rückstand aufgenommen und das Quecksilber in der filtrierten Flüssigkeit als HgS gefällt.

0,2499 g gaben 0,0581 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	19,98	20,0 %.

Reduktion des β(p)-Phenetolsulfonchinaldins. Als saures Reduktionsprodukt war, wie zu erwarten, mit Wasserdampf p-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$-1,4, flüchtig. Für das hieraus bereitete Disulfid wurde der Schmp. 49° ermittelt, während Gattermann hierfür den Schmp. 48—49° fand. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 2 g Ausgangsmaterial 0,6354 g Disulfid erhalten. Hieraus ergibt sich eine Ausbeute an Mercaptan von 67%. Das zweite Spaltungsprodukt, das nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf übergetrieben wurde, war wieder Tetrahydrochinaldin, für dessen Chlorhydrat der Schmp. 196° gefunden wurde.

Alle vier in dieser Arbeit beschriebenen Mercaptane gingen relativ leicht bei der reduzierenden Spaltung mit Wasserdampf über. Um so merkwürdiger war es daher, daß Versuche mit β-Benzolsulfonchinaldin nur Spuren von Thiophenol gaben, während dessen Phtalophenonderivat bei der gleichen Behandlung sofort das Thiophenol liefert. Bei dem Versuche, aus den Anisol- und Phenetolsulfonchinaldinen analoge Phtalophenone darzustellen, sind wir auf Schwierigkeiten gestoßen. Eine Umsetzung schien zwar einzutreten, doch ist es bisher nicht gelungen, einwandfreie Reaktionsprodukte zu gewinnen. Daß es aber auch gelingt, aus dem Benzolsulfonchinaldin durch die reduzierende Spaltung den S-haltigen Rest abzuspalten, sollen weitere bereits abgeschlossene Versuchsreihen lehren, über die in nächster Zeit ausführlich berichtet werden wird.